

Dieter Michel

REAKTIONEN DES KMnO_4 MIT HCl UND
SÄURECHLORIDEN

Frankfurt am Main 1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546410_0023

Druck: Bildstelle der J.W. Goethe-Universität
Frankfurt a.M.

Reaktionen des KMnO_4 mit HCl und Säurechloriden

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Dieter Michel
Frankfurt am Main
1 9 6 6

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main

1. Gutachter (Referent): Prof. Dr. Paul Royen

2. Gutachter (Korreferent): Priv. Doz. Dr. K.H. König

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 1966



Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einleitung	6
B. Experimenteller Teil	14
I. Allgemeines	14
1.) Reinheit der Reagenzien	14
2.) Trocknung von Aceton	14
3.) Kühlmittel	14
4.) Aufnahmetechnik der Absorptionsspektren	15
II. Absorptionsspektren der Reduktionsprodukte von KMnO_4	16
1.) Absorptionsspektren in Aceton	16
a.) System KMnO_4/HCl	16
b.) System $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$	19
c.) System $\text{KMnO}_4/\text{TiCl}_4$	19
d.) System $\text{KMnO}_4/\text{AsCl}_3$	20
e.) System $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$	20
f.) System MnO_2/HCl	20
g.) System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$	21
h.) System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_4$	21
i.) System $\text{KMnO}_4/\text{PF}_3$	23
2.) Absorptionsspektren in HCl	23
a.) System KMnO_4/HCl	23
III. Fester KMnO_4/HCl -Komplex	26
1.) Herstellung des Komplexes	26
2.) Eigenschaften	27
3.) Analysen	28
a.) Best. von Mn , Cl^- , C , H , K	28
b.) Best. des Oxydationsäquivalents	30
4.) Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer	30
5.) IR-Aufnahmen	32
a.) $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32
b.) KMnO_4	34
c.) $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach Zersetzung	34

6.) Untersuchung des Mn-Komplexes in der Thermowaage	34
a.) Zersetzung in der Thermowaage	34
b.) Stoffbilanz der Zersetzung	36
c.) Gewichtsveränderung bei Herstellung des Mn-Komplexes	37
7.) Reflexionsspektren	37
8.) Magnetische Messungen	39
9.) Überführung des Mn-Chlorokomplexes in andere Mn(III)-Komplexe.....	41
a.) Mn(III)-Acetylacetonat	41
b.) Mn(III)-Triäthanolaminkomplex	43
10.) Versuche zur Ionenwanderung	43
11.) Versuche zur Herstellung eines festen $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$ -Komplexes	44
12.) Versuche zur Herstellung eines festen $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ -Komplexes	44
13.) Versuche zur Herstellung eines festen MnO_2/HCl -Komplexes	46
IV. Absorptionsspektren von Mn(VII)-Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln ...	
1.) HMnO_4 (MnO_3OH) in H_2O	47
2.) KMnO_4 in konz. Säuren	47
a.) KMnO_4 in 18m H_2SO_4	47
b.) KMnO_4 in HClO_4 (70%)	49
c.) KMnO_4 in CF_3COOH	49
3.) Reduktionsversuche mit HCl in Lösung KMnO_4 in 18m H_2SO_4	51
a.) Absorptionsspektrum des Systems KMnO_4/HCl in 18m H_2SO_4	51
b.) Absorptionsspektrum des ReO_3Cl	54
c.) Extraktionsversuche am System KMnO_4/HCl in 18m H_2SO_4	55
V. Bestätigung der MnO_3Cl -Bildung	56
1.) Absorptionsspektrum des vermuteten MnO_3Cl ...	56

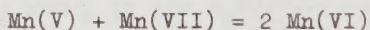
2.) Absorptionsspektrum des KCrO_3Cl	56
3.) Herstellung des vermuteten MnO_3Cl	58
4.) Analyse	58
5.) Eigenschaften	60
6.) Spektrum des Dampfes	60
7.) Versuche zur Ionenwanderung	61
VI. Versuche zur Herstellung anderer Verbindungen vom Typ MnO_3X ...	62
1.) MnO_3Br	62
2.) MnO_3OCH_3	62
a.) durch Methylierung mit Diazomethan	62
b.) durch Methylierung mit Dimethylsulfat	63
C. Diskussion	64
D. Zusammenfassung	72
Literaturverzeichnis	74

A. Einleitung

Über den Mechanismus anorganischer Redoxreaktionen der Oxyanionen der Übergangsmetalle ist bis heute nur wenig bekannt. J.W. Ladbury und C.F. Cullis (25) haben 1958 in einer umfassenden Arbeit eine Zusammenstellung über die bekannten Kinetiken und Mechanismen der Oxydation durch Kaliumpermanganat gegeben. Danach verlaufen die Oxydationen in alkalischem und saurem Medium verschieden; gemeinsam ist aber beiden Mechanismen, daß daran verschiedene Oxydationsstufen des Mangans beteiligt sind. Im alkalischen Medium werden zwei Oxydationsmechanismen diskutiert: Bei hohen Alkalikonzentrationen ($>3M$) reagiert das MnO_4^- -Ion gegenüber dem Substrat bevorzugt mit OH^- -Ionen, wobei Hydroxylradikale entstehen; aus dem MnO_4^- ist auf diese Weise $MnO_4^{\cdot -}$ entstanden:



Diese Hydroxylradikale stellen nun die eigentlichen Oxydationsträger dar. Bei niedrigeren OH^- -Konzentrationen ($<3M$) tritt möglicherweise ein 2-Elektronenübergang vom organischen Substrat zum MnO_4^- -Ion unter Bildung von Hypomanganat auf, z.B.: $HCOO^- + MnO_4^- = H^+ + CO_2 + MnO_4^{2-}$, dem eine schnelle Symproportionierung folgt:

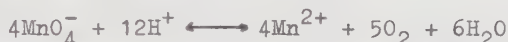


Auf diese Weise entsteht auch hier nach dem ersten Reaktionsschritt das Manganation, so daß ein 1-Elektronenübergang vorgetauscht wird (26;27). Der nächste Schritt bei der Reduktion, ($MnO_4^{\cdot -} \rightarrow MnO_2$), scheint noch verwickelter zu sein. Da bis jetzt aber kein Hinweis auf eine Radikalbildung gefunden werden konnte, werden die 2 Elektronen eventuell in einem einzigen Schritt übertragen. Das Bild wird außerdem noch kompliziert durch eine mögliche katalytische Aktivität des ausgefällten MnO_2 ; heterogene Prozesse an der Oberfläche des Niederschlags dürfen nicht ausgeschlossen werden. Es gibt beachtenswerte Hinweise, daß bei vielen Reaktionen von $KMnO_4$ in saurem Medium ein Teil der Oxydation von Mn^{3+} -

und Mn^{4+} -Ionen durchgeführt wird. Diese Ionen werden durch Reaktion von Manganionen mit der Oxydationszahl +2 und +7 bei der Guyard-Reaktion (17) gebildet; diese kann beispielsweise formuliert werden:

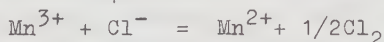


Mn^{2+} -Ionen für diese Reaktion sind in sauren KMnO_4 -Lösungen immer anwesend, wenn auch in sehr geringer Konzentration, durch das Gleichgewicht:



Bei verschiedenen Reaktionen können Mangan-Ionen der Oxydationszahl +3 und +4 wie z.B. MnO^+ , MnO^{2+} , MnO_3^- , stärkere Oxydationsmittel sein als KMnO_4 selbst. Eine direkte Oxydation durch das KMnO_4 darf natürlich nicht ausgeschlossen werden, aber E. Abel (28) vermutet, daß ein Teil dieser Zwischenprodukte in den verschiedenen Stadien der Reduktion des Kaliumpermanganats immer auftreten.

Die meisten dieser Ergebnisse stammen von Untersuchungen der Reaktion von KMnO_4 mit organischen Substanzen, besonders der Oxalsäure. Obwohl man erwarten könnte, daß die Oxydation anorganischer Substanzen weniger kompliziert verläuft, haben diese Reaktionen bisher wenig Beachtung gefunden. H. Bassett und J. Sanderson (22) machen für die Oxydation von Chloridionen durch das KMnO_4 das Mn^{3+} -Ion verantwortlich:



Auch andere Arbeiten nennen die Mn(III) -Stufe als wichtige Zwischenstufe der Oxydation durch das KMnO_4 . Die Autoren sprechen dabei oft von Mn(III) -Übergangsverbindungen, die einem Komplex entsprechen sollen (3;29;30;31).

Eine polnische Arbeit von B. Jezowska-Trzebiatowska (3) behandelt das System KMnO_4 - SnCl_2 in Aceton. Die Autoren glauben, einen instabilen Ionen-Molekül-Komplex der Zusammensetzung $\text{MnO}_4^- \cdot 4\text{SnCl}_2$ gefunden zu haben. Sie führen ihre Ver-

suche mit Leitfähigkeitsmessungen und spektroskopischen Untersuchungen durch. Der Komplex $\text{MnO}_4^- \cdot 4\text{SnCl}_2$ soll innerhalb kurzer Zeit in einen braunen Mn(III) -Komplex übergehen.

Während eigener Messungen (siehe Diplomarbeit 4) konnte das Vorliegen eines Ionen-Molekülkomplexes $\text{MnO}_4^- \cdot 4\text{SnCl}_2$ nicht bestätigt werden.

Die bis heute bekannten Tatsachen über das KMnO_4 :

Das Permanganation ist tetraedrisch gebaut. Aus Messungen der Bindungsabstände weiß man, daß die Abstände Mangan-Sauerstoff alle gleich sind, daß also auch alle Mn-O -Bindungen gleichwertig sein müssen. Wenn bei diesem Ion Doppelbindungen auftreten, so kann es sich nur um $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ -Bindungen handeln, die sich gleichmäßig über alle vier Sauerstoffatome verteilen.

Das Mangan füllt als Übergangsmetall seine $3d$ -Schale auf, es besitzt darin 5 Elektronen. Die Liganden- und Kristallfeldtheorie hat bei der Erklärung der Farbigkeit, der am meisten bevorzugten Koordinationszahl, der Stereochemie und der magnetischen Eigenschaften von Komplexen der Übergangsmetalle dort große Erfolge erzielt, wo ein einfaches elektrostatisches Modell anwendbar ist, das heißt, eine weitgehend heteropolare Bindung zwischen Zentralatom und Ligand vorliegt. Sie muß notwendigerweise dort zu ungenaueren Ergebnissen führen, wo eine Delokalisierung der Ligandenzustände und -elektronen auftritt, das heißt, die kovalente Bindung zunimmt. Außerdem kann die Kristallfeldtheorie die relative Bindungsstärke der Liganden und die Möglichkeit einer Doppelbindung zwischen Zentralatom und Ligand nicht erklären. Nach der Theorie der Molekülzustände (molecular orbital theory), die auch auf Komplexionen anwendbar ist, bilden sich nach der LCAO-Näherung (Linearkombination von Atomfunktionen) aus den Elektronenzuständen des Zentralatoms und der Liganden neue Molekülzustände, die nun gemeinsam von den zur Bindung zur Verfügung stehenden Elektronen des Zentralatoms und der Liganden besetzt werden können. Diese neuen Molekülzustände

werden in bindende, nicht bindende und lockernde Zustände eingeteilt.

Ein Teil dieser bei σ -Bindung nicht benutzten d-Zustände des Zentralatoms ist in der Lage, mit p-Zuständen des Liganden eine $p\pi-d\pi$ -Bindung einzugehen, so daß hier das Auftreten von π -Bindungen erklärt werden kann (back bonding). Die σ -Bindung im Permanganation entsteht durch d^3s -hybridisierte Zustände des Metallatoms, die mit den entsprechenden 2p-Zuständen des Sauerstoffs überlappen; dieser σ -Bindung überlagert sich nun noch die $p\pi-d\pi$ -Bindung (32).

Zur Erklärung der Bandenstruktur des Absorptionsspektrums des Permanganations wurden in den letzten Jahren verschiedene MO-Schemata vorgeschlagen.

Das Permanganation ist ein d^0 -Problem. Die 24 zur Bindung zur Verfügung stehenden Elektronen bilden eine Struktur mit abgeschlossener Schale (closed shell structure). Alle Autoren sind sich darin einig, daß der oberste mit 6 Elektronen vollbesetzte Zustand ein t_1 -Zustand ist. Dieser gehört zum π -Typ und ist nicht bindend. Im MO-Schema von M. Wolfsberg und L. Helmholtz (33) besitzt der nun folgende, unterste unbesetzte Zustand die Symmetrie t_2 , der nächste ist ein e-Zustand. Nach einfachen Kristallfeldbetrachtungen für ein tetraedrisches d^0 -Ion müßte der unterste unbesetzte Zustand aber ein e-Zustand sein. Weitere MO-Schemata, die von C.J. Ballhausen und A.D. Liehr (34) und A. Carrington und M.C.R. Symons (32) vorgeschlagen wurden, zeigen diese zu erwartende Reihenfolge der unbesetzten Zustände.

Abbildung 1 zeigt ein vollständiges MO-Schema des Permanganations, das 1964 von A. Viste und H.B. Gray (35) veröffentlicht wurde. Danach ist der letzte vollbesetzte Zustand des $KMnO_4$ ein 3-fach entarteter, nicht bindender t_1 -Zustand vom π -Typ, wie bei den früheren Schemata bereits angegeben. Der erste nicht besetzte Zustand ist ein 2-fach entarteter, lockernder e-Zustand, der nächste nicht besetzte ein 3-fach entarteter, lockernder t_2 -Zustand. A. Carrington und M.C.R. Symons (32) ziehen auf Grund von Elektronenresonanz-Studien

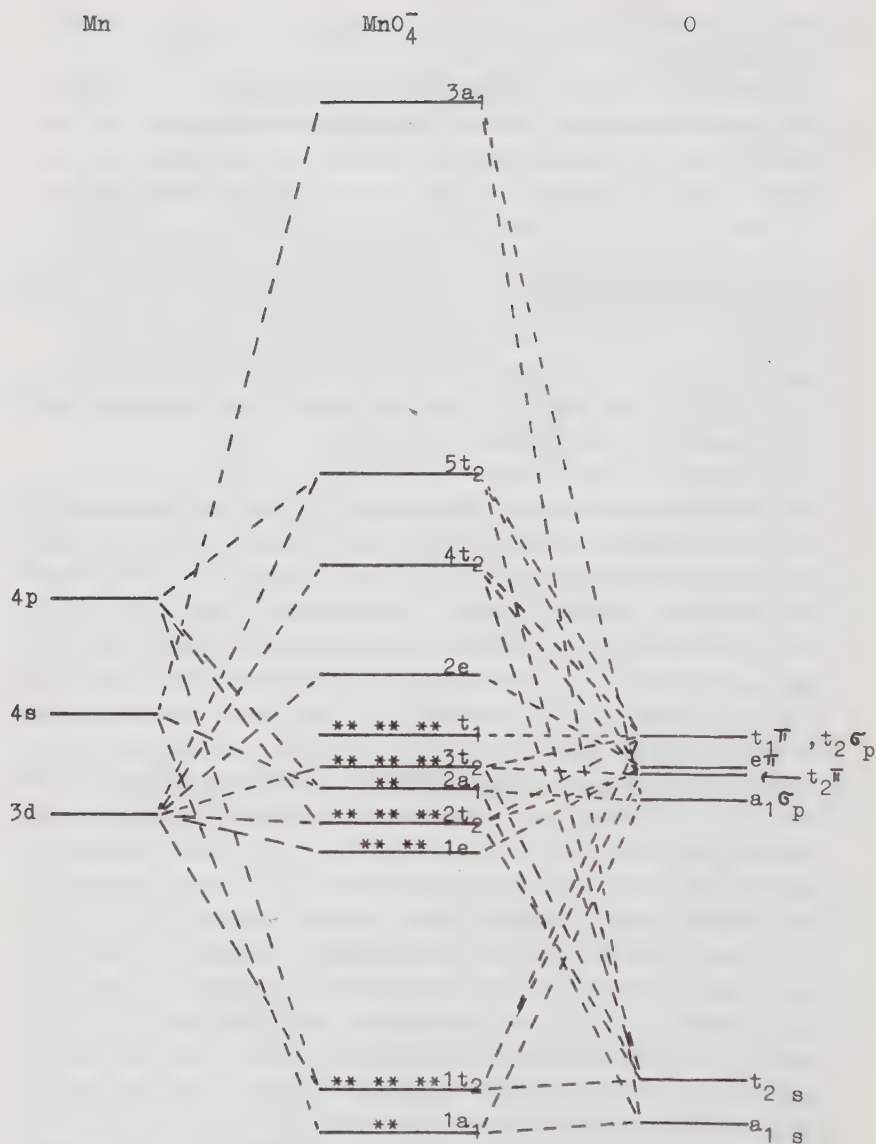


Abb. 1 MO-Schema des MnO_4^- (nach Viste und Gray 35)

und magnetischen Messungen an KMnO_4 -Einkristallen folgende Schlüsse: "Im Kaliumpermanganat besteht zwischen dem Zentralatom und den 4 Sauerstoffatomen eine starke σ -Bindung; diese entsteht durch Überlappung von d^3s -hybridisierten Zuständen des Zentralatoms mit den $2p$ -Zuständen der Sauerstoffatome. Die "AußenElektronen" im Manganat und Hypomanganat konzentrieren sich in einem doppelt entarteten, lockernden e -Zustand besonders auf das Metallatom, während die Elektronen im bindenden e -Zustand sich besonders auf das Sauerstoffatom konzentrieren; der Anteil der π -Bindung darf dabei nicht überschätzt werden. Die intensiven Banden im sichtbaren und nahen UV-Bereich stammen von Elektronenübergängen zwischen den Sauerstoffatomen und dem Metallatom (charge transfer transitions)".

Die Intensitäten der beiden MnO_4^- -Banden - der molare Extinktionskoeffizient liegt für beide bei etwa 2000 - sprechen gegen einen normalen $d-d$ Übergang, wie er nach der Ligandenfeldtheorie bei Komplexen der Übergangsmetalle auftritt. Diese Übergänge sind verboten und haben deshalb nur schwache Intensitäten ($\epsilon \approx 0,1-100$). Die Elektronenübergänge innerhalb der Komponenten eines Komplexes erzeugen Spektralbanden, deren Intensitäten um einige Zehnerpotenzen ($\epsilon \approx 1000-10000$) höher liegen als die der reinen Ligandenfeldübergänge.

Das Permanganation besitzt eine Absorptionsbande bei 32210 cm^{-1} ($310 \text{ m}\mu$), eine weitere Bande bei 18320 cm^{-1} ($543 \text{ m}\mu$) und eine Schulter bei 28000 cm^{-1} ($357 \text{ m}\mu$). Beide Banden zeigen eine ausgeprägte Schwingungsfinstruktur. Die Zuordnung der Elektronenübergänge im MO-Schema zu den beobachteten Banden erweist sich als sehr schwierig. Man ist sich heute darüber einig, daß zu der Bande im sichtbaren Spektralbereich, die für die intensive Färbung des Kaliumpermanganats verantwortlich ist, der Übergang vom obersten besetzten Niveau t_1 zum untersten unbesetzten Zustand der Symmetrie e gehört (siehe Abb. 1). Die Bande im ultravioletten Spektralbereich könnte aus dem Übergang $t_2 \rightarrow e$ oder $t_1 \rightarrow t_2$, in den zweiten unbesetzten Zustand, stammen. Man neigt heute all-

gemein dazu, den Übergang $t_2 \rightarrow e$ für die zweite Absorptionsbande des KMnO_4 verantwortlich zu machen, vermutet aber, daß diese Bande die Bande des Übergangs $t_1 \rightarrow t_2$ überdecken könnte (vielleicht stammt daher die Schulter bei 28000 cm^{-1}).

Es ist äußerst schwierig, die Lage der Absorptionsbanden theoretisch oder selbst halbempirisch zu berechnen. Die Absolutenergien der Elektronenzustände sind noch nicht genau bekannt. Aber selbst dann, wenn die Energien dieser Zustände auf etwa 1% bestimmt wären, könnte die Abweichung zwischen der berechneten und der experimentell beobachteten Lage der Bande noch sehr groß sein, da sich die Lage einer Absorptionsbande aus der Differenz der beiden am Elektronensprung beteiligten Energiezuständen, also aus der Differenz zweier großer Zahlen ergibt.

Die Homologen des Permanganations, das TcO_4^- und ReO_4^- zeigen ebenfalls zwei Banden mit Schwingungsfeinstruktur, die aber wegen der größeren Ordnungszahl ihrer Zentralatome sämtlich im ultravioletten Spektralbereich liegen. KTcO_4 und KReO_4 sind deshalb beide farblos.

Für die Entstehung einer Übergangsverbindung zu Beginn der Reduktion des KMnO_4 könnte folgende Reaktion verantwortlich sein: Es besteht die Annahme, daß der erste Schritt bei der Reduktion in einem 2-Elektronenübergang vom oxydierbaren Substrat zum Mangan besteht. Es ist bekannt, daß sich das Permanganation trotz seiner negativen Ladung elektrophil verhält. Das Reduktionsmittel (oxydierbare Substanz) nähert sich mit seiner überschüssigen negativen Ladung (freien Elektronenpaaren) dem MnO_4^- -Tetraeder. Durch den π -Bindungsanteil ist die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen herabgesetzt. Wenn man nun annimmt, daß sich das oxydierbare Substrat mit seinem Elektronenpaar an diese potentielle Lücke anlagert unter Erhaltung des MnO_4^- -Tetraeders, so könnte es auf dem Weg über die Sauerstoffatome einen Teil seiner Elektronen dem Mn-Zentralatom zur Verfügung stellen. Dieses ist in der Lage, in freien Zuständen noch Elektronen aufzunehmen; allerdings sind diese Zustände alle lockernd, so

daß die entstehenden Übergangsverbindungen notwendigerweise instabil sein müßten.

Es war das Ziel der Diplomarbeit (4), eine solche Übergangsverbindung nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde KMnO_4 in Aceton bei tiefen Temperaturen (-70°C) mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt. In den "grünen Lösungen", die bei der Umsetzung von KMnO_4 in Aceton mit HCl bzw. verschiedenen Chloriden (z.B. PCl_3 , TiCl_4) entstanden, wurde zuerst eine solche Anlagerungsverbindung vermutet. Es zeigte sich jedoch sehr bald, daß die Reaktion weitergelaufen war und zu einer Reduktion des KMnO_4 geführt hatte.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, diese grünen Lösungen weiter zu untersuchen und, wenn möglich, die entstandenen, reduzierten Manganverbindungen zu isolieren und analysieren. Ausserdem soll versucht werden, Manganverbindungen vom Typ MnO_3X ($\text{X}=\text{Halogen, OH oder OR}$), in denen das Mangan in der Oxydationsstufe +7 vorliegt, nachzuweisen.

Die Versuche sollen dabei so vorgenommen werden, daß die verschiedenen Reaktionen in den verschiedenen Lösungsmitteln spektralphotometrisch durch Aufnahme der Absorptionsspektren verfolgt werden. Die vermuteten Verbindungen sollen dann entweder isoliert und analysiert oder, wo dies nicht möglich ist, durch Vergleich ihrer Spektren mit denen anderer ähnlich gebauter, isoelektronischer Verbindungen nachgewiesen werden.

B. Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1.) Für die Untersuchungen wurden ausschließlich Reagenzien vom Reinheitsgrad "pro analysi" verwendet. Große Mühe kostete die Reinigung des Acetons, das sich dann während wenigstens 24 Stunden gegen die Oxydationswirkung des KMnO_4 als stabil erwies, ohne daß ein Niederschlag von MnO_2 auftrat.

2.) Trocknung des Acetons:

Das Aceton wurde mit aktivem, wasserfreiem Calciumsulfat (Trockenmittel "Sikkon Fluka"(1)) geschüttelt und etwa zwei Wochen über dem Trockenmittel stehen lassen. Dann wurde das Lösungsmittel unter Zugabe von etwas Kaliumpermanganat über eine 1m lange, mit Raschigringen gefüllte Säule abdestilliert. Die mittlere Fraktion des Destillats wurde bei -25°C in einer braunen Schlifflasche aufbewahrt und vor Gebrauch nochmals unter Zugabe von aktivem, wasserfreiem Calciumsulfat über eine kleine Säule destilliert. Das so gewonnene Aceton erwies sich über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden als stabil gegenüber Kaliumpermanganat.

Ein Produkt, das, wie oft in der Literatur empfohlen, (2) über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann destilliert wurde, erwies sich zu instabil gegenüber Kaliumpermanganat, da sich schon nach etwa einer halben Stunde MnO_2 -Flöckchen abschieden; wahrscheinlich entstehen aus dem P_2O_5 (wasserhaltig) durch Reaktion mit dem Aceton flüchtige Phosphorwasserstoffverbindungen, die zur Reduktion des KMnO_4 führen.

Der Wassergehalt des Acetons wurde durch Titration nach Karl Fischer bestimmt.

Wassergehalt des Acetons: $< 0,01\%$

3.) Als Kühlmittel für die Versuche bei tiefen Temperaturen dienten flüssiger Stickstoff, ein Gemisch CO_2 /Methanol oder Eis/Wasser.

4.) Die Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Beckman "Modell DU" und dem automatisch registrierenden Gerät Beckman "Modell DB" gemessen. Für Messungen bei Raumtemperatur wurden Quarzküvetten von 10 bzw. 2 mm Schichtdicke der Firma "Hellma" verwendet.

Für Messungen bei Temperaturen von -25 bis -30°C wurde eine speziell von der Firma Hellma entwickelte, temperierbare Quarzküvette von 10 mm Schichtdicke benutzt. In dieser Küvette wird der innere eigentliche Probenraum auf drei Seiten von einem Kühlmittelstrom (Methanol) aus einem Kryosta-

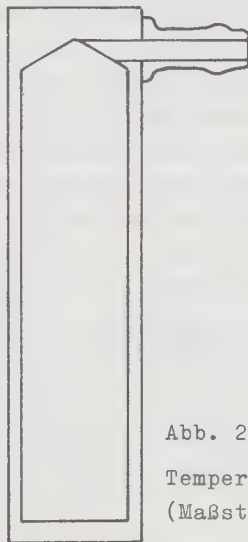


Abb. 2

Temperierkuvette
(Maßstab 2:1)

ten umflossen. Lediglich die im Lichtweg liegenden, optisch wirksamen Quarzscheiben der Küvette sind davon ausgenommen. (siehe Abb. 2)

Damit diese Fenster nicht durch die Luftfeuchtigkeit beschlagen, wurde schräg von oben ein stetiger Strom gekühlten Stickstoffs gegen die Scheiben geblasen.

Der Kryostat war ein selbstgebautes Gerät, bei dem das als Kühlmittel für den Kühlkreislauf durch die Küvette dienende Methanol in einem Dewargefäß mit Hilfe von flüssigem Stick-

stoff auf die entsprechende Temperatur gebracht wurde. Die Zufuhr des flüssigen Stickstoffs zu diesem Dewargefäß wurde von einem Widerstandsthermometer, einem Fallbügelregler und einem Relais gesteuert.

Auf diese Weise konnte in der Küvette eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ erreicht werden.

II. Absorptionsspektren der Reduktionsprodukte von KMnO_4

1.) Absorptionsspektren in Aceton

In der Diplomarbeit waren "grüne" bzw. "teebraune" Lösungen untersucht worden, die entstanden, wenn man bei -50°C zu Lösungen von KMnO_4 in Aceton HCl oder bestimmte Chloride hinzugab. Diese Lösungen waren bei Raumtemperatur äußerst instabil, bei etwa -30°C aber einige Zeit beständig. Die Untersuchung dieser Lösungen wurde nun durch Aufnahme der Absorptionsspektren bei -25°C und Auffindung weiterer Redoxpaare, die zu entsprechenden Lösungen führten, noch erweitert.

Die so gefundenen Tatsachen über diese Lösungen sollen hier kurz zusammengestellt werden. Die für die in Aceton reagierenden Redoxpaare (z.B. KMnO_4 und HCl) gewählte Nomenklatur: "System KMnO_4/HCl " (in Anlehnung an die Veröffentlichung von B.Jezowska-Trzebiatowska (3)) soll hier beibehalten werden.

a.) System KMnO_4/HCl

Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Lösung von KMnO_4 in wasserfreiem Aceton bei -50°C entsteht über eine kurzzeitige Rotfärbung eine leuchtend grüne Lösung. Diese ist bei tiefen Temperaturen ($\approx -50^{\circ}\text{C}$) einige Tage beständig. Bei Raumtemperatur bleicht sie, besonders bei großem Reduktionsmittel-Überschuß, innerhalb weniger Stunden aus. Dabei bildet sich, insbesondere bei konzentrierten Lösungen gut sichtbar, ein weißer Niederschlag, der Mangan und Chlorid enthält. Es handelt sich hier wahrscheinlich um MnCl_2 , das durch weitere

Reduktion entstanden und nun in Aceton unlöslich ist.

Schon während der Diplomarbeit tauchte der Verdacht auf, daß in dieser grünen Lösung ein Mangan-Chlorokomplex der Mn^{3+} bzw. Mn^{4+} -Stufe vorliegen könnte.

Die überraschendste Tatsache aber ist die, daß bei der Bildung dieser grünen Lösung kein Chlor entwickelt wird. Es wurde mehrfach versucht, während des Einleitens von HCl in eine gekühlte Lösung von $KMnO_4$ in Aceton in einer dahintergeschalteten Waschflasche mit angesäuerter KJ-Lösung Chlor nachzuweisen. Auch ein Nachspülen mit Reinststickstoff trieb aus der Acetonlösung kein darin etwa gelöstes Chlor aus. Alle diese Versuche verliefen negativ.

Wegen der Unbeständigkeit der grünen Lösungen wurde die Aufnahme des Absorptionsspektrums mit dem Spektralphotometer Beckman DB in der Temperierkuvette (Beschreibung Seite 15) bei $-25^{\circ}C$ vorgenommen. Da auch bei dieser Temperatur die Lösung nicht völlig stabil war, sind die so bestimmten ϵ -Werte mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet. Auf die Lage der Absorptionsmaxima hatte dies jedoch nachweislich keinen Einfluß.

Abbildung 3 zeigt das Spektrum des Systems $KMnO_4/HCl$ in Aceton.

Die grüne Lösung dieses Systems besitzt im sichtbaren Spektralbereich zwei Maxima:

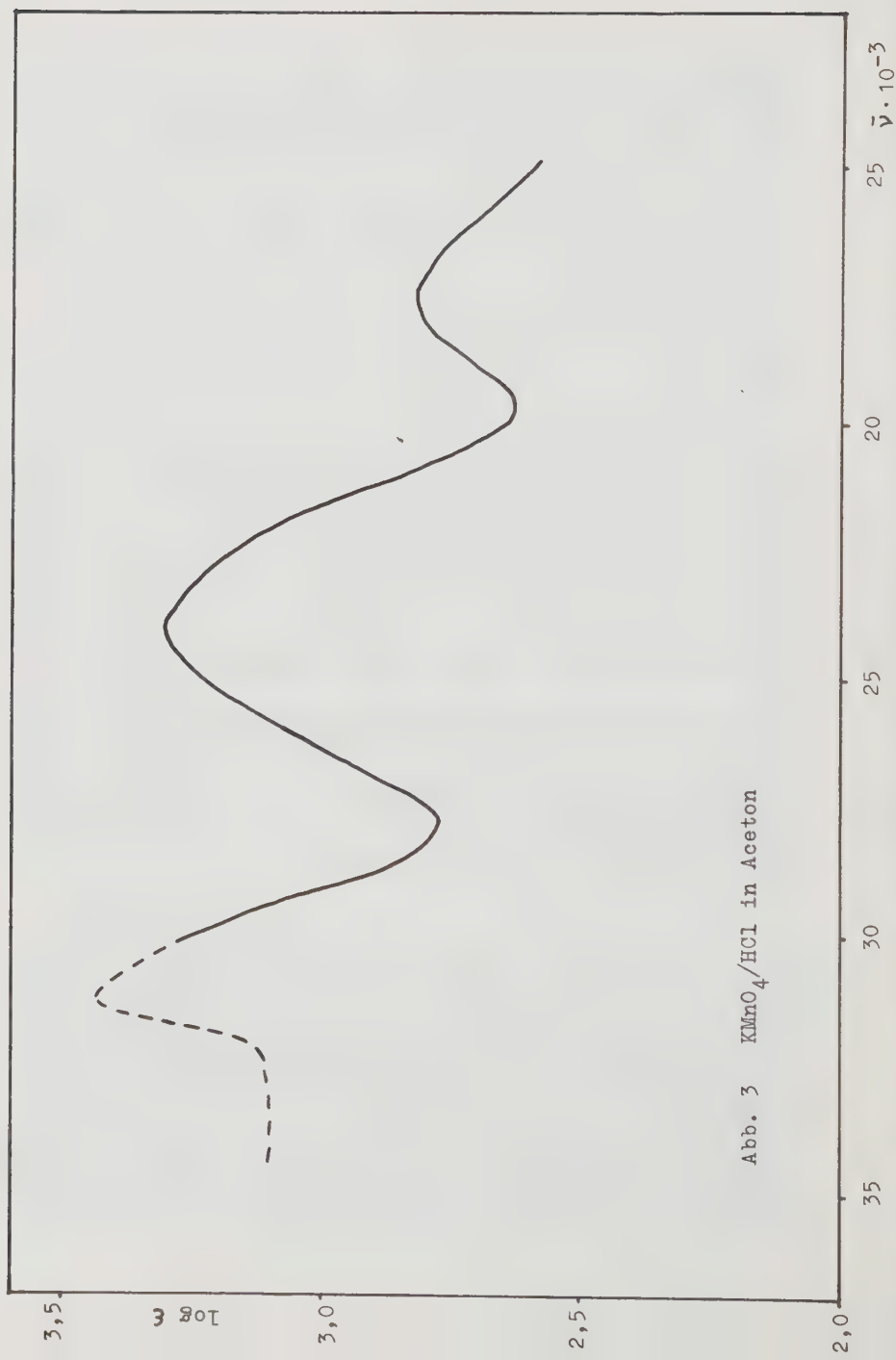
Das erste Maximum liegt bei 415 m μ (24100 cm^{-1}) und hat einen ϵ -Wert von 2000.

Das zweite Maximum liegt bei 575 m μ (17400 cm^{-1}), $\epsilon = 710$.

Ein drittes Maximum im ultravioletten Spektralbereich bei 320 m μ (31150 cm^{-1}) besitzt einen ϵ -Wert von 2800.

Wegen der hohen Eigenabsorption des Acetons in diesem Gebiet ist allerdings weder die Lage der Bande noch deren ϵ -Wert so sicher zu bestimmen wie für die übrigen beiden Maxima.

Überraschend für die grüne Lösung des Systems $KMnO_4/HCl$ in Aceton ist besonders die hohe Intensität der Bande bei 415 m μ mit einem ϵ -Wert von 2000, die durchaus mit der Intensität



der längerwelligen Bande des KMnO_4 ($\epsilon_{535\text{m}\mu}$ in Aceton: 2320) zu vergleichen ist.

b.) System $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$

Bei Zugabe einiger mg PCl_3 , gelöst in Aceton, zu einer Lösung von KMnO_4 in Aceton bei -50°C entsteht ebenfalls eine grüne Lösung.

Sie verhält sich ähnlich der des Systems KMnO_4/HCl , besonders was deren Empfindlichkeit gegenüber Temperaturerhöhung und Reduktionsmittelüberschuß betrifft.

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums dieser Lösung erfolgte analog der des Systems KMnO_4/HCl in der Temperierkuvette bei -25°C mit dem Spektralphotometer Beckman DB:

Im sichtbaren Spektralbereich: 1. Maximum $415\text{m}\mu$ $\epsilon = 2000$

2. Maximum $575\text{m}\mu$ $\epsilon = 710$

Im ultravioletten Bereich: 3. Maximum $320\text{m}\mu$ $\epsilon = 3000$

Lediglich die kurzwelligste Bande ist in ihrer Intensität gegenüber der Bande des Systems KMnO_4/HCl etwas erhöht. Da beide Spektren sonst völlig übereinstimmen, wird auf die Wiedergabe des Absorptionsspektrums des Systems $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$ verzichtet und auf Abbildung 3 verwiesen.

c.) System $\text{KMnO}_4/\text{TiCl}_4$

Auch bei Zugabe von TiCl_4 zu einer Lösung von KMnO_4 in Aceton bei -50°C entsteht eine grüne Lösung. Sie verhält sich ähnlich der Lösung des Systems KMnO_4/HCl .

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums in der Temperierkuvette bei -25°C ergab, daß die beiden Banden im sichtbaren Spektralbereich um $3\text{-}5\text{m}\mu$ gegenüber den Banden des Systems KMnO_4/HCl nach längeren Wellen verschoben sind. Die kurzwellige Bande liegt bei $320\text{m}\mu$. Die Intensitäten der drei Banden stimmen mit denen des Systems KMnO_4/HCl überein.

d.) System $\text{KMnO}_4/\text{AsCl}_3$

Die Zugabe von AsCl_3 zu einer Lösung von KMnO_4 in Aceton bei -50°C führt ebenfalls zu einer grünen Lösung.

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums dieser Lösung in der Temperierküvette bei -25°C ergab die schon beim System KMnO_4/HCl beschriebenen Banden und Intensitäten.

e.) System $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$

Für dieses System gilt das schon für das System KMnO_4/HCl gesagte.

Die kurzwellige Bande liegt bei $325\text{m}\mu$ und ist damit um $5\text{m}\mu$ nach längeren Wellen verschoben. Ihre Intensität ist mit $\epsilon = 3250$ etwas höher als die der entsprechenden Banden der anderen Systeme.

f.) System MnO_2/HCl

Leitet man in eine Suspension von MnO_2 (Pyrolusit) in wasserfreiem Aceton bei -50°C trockenes HCl -Gas ein und läßt diese Lösung unter Kühlung und zeitweiligem Umschütteln einige Stunden stehen, so erhält man über dem Bodenkörper von nicht umgesetztem MnO_2 ebenfalls eine leuchtend grüne Lösung. Eine Aufnahme ihres Absorptionsspektrums in der Temperierküvette bei -25°C zeigt die Identität dieses Spektrums mit dem des Systems KMnO_4/HCl .

Der Versuch wurde auch so ausgeführt, daß aus einer Lösung von KMnO_4 in Aceton durch Einleiten von CO das MnO_2 frisch ausgefällt wurde. Dieses MnO_2 wurde abgesaugt, mehrere Male mit Aceton ausgewaschen und dann in der vorher beschriebenen Weise in Aceton mit HCl umgesetzt. Dieses frisch gefällte MnO_2 setzte sich sofort vollständig zu der beschriebenen grünen Lösung um. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung ist identisch mit dem Spektrum der grünen Lösung des Systems KMnO_4/HCl .

g.) System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$

Dieses System wurde bereits von B.Jezowska-Trzebiatowska (3) und in der Diplomarbeit (4) eingehend untersucht.

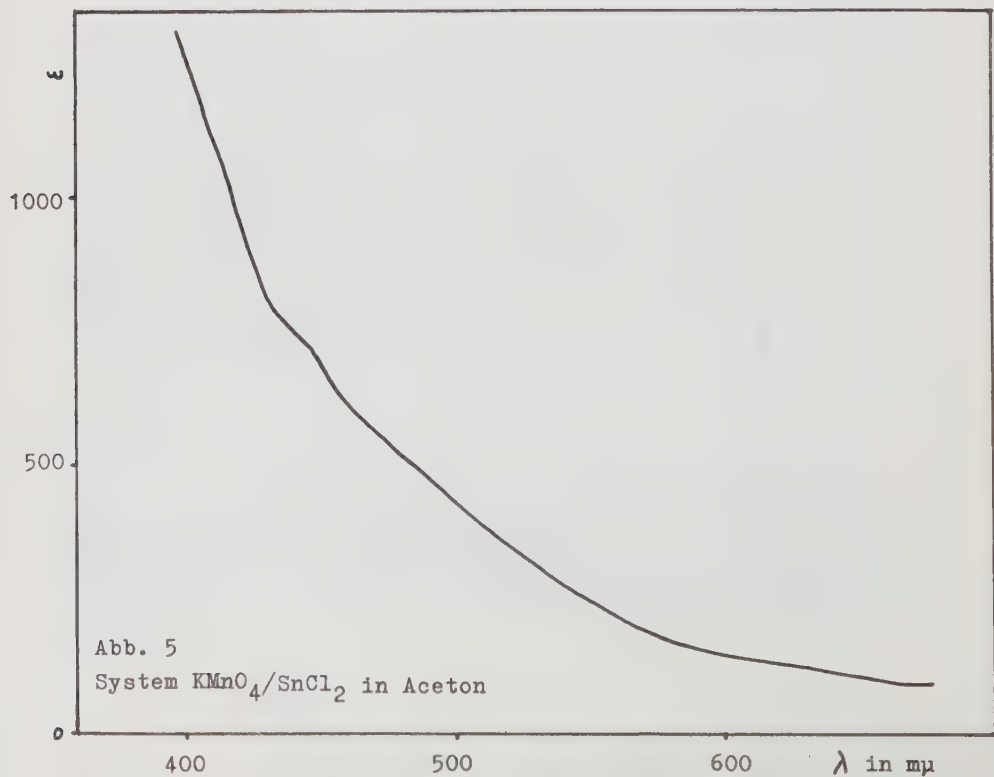
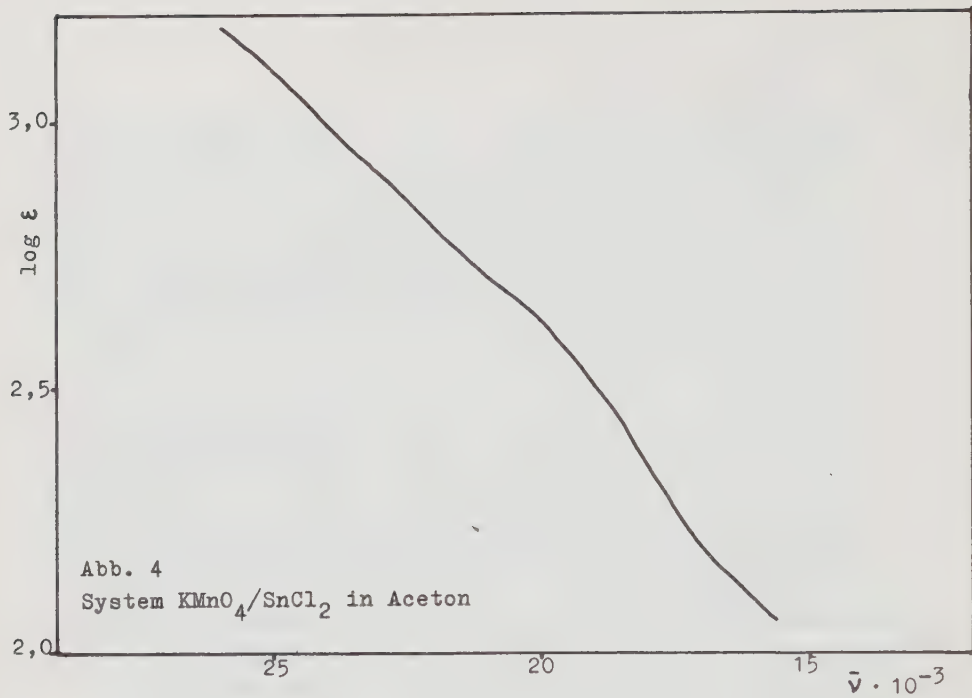
Gibt man zu einer Lösung von KMnO_4 in Aceton einige mg SnCl_2 , so schlägt die violette Farbe des Permanganations über rot nach teebraun um. Der zuerst auftretenden, unbeständigen, roten Lösung wurde von B.Jezowska-Trzebiatowska die Bildung eines Ionen-Molekül-Komplexes ($\text{MnO}_4^- \cdot 4\text{SnCl}_2$) zugeschrieben. Das Vorliegen eines solchen Komplexes konnte während der Diplomarbeit nicht bestätigt werden. Vielmehr tritt diese rote Lösung kurzzeitig bei allen Reduktionen des KMnO_4 in Aceton auf. Die rote Farbe entsteht nach eigenen Versuchen durch Überlagerung der langsam verschwindenden KMnO_4 -Banden mit den Banden einer neu entstehenden Mn-Verbindung niedrigerer Oxydationszahl (4).

B.Jezowska-Trzebiatowska vermutete in der teebraunen Lösung des $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$ -Systems einen Mn^{3+} -Aceton-Komplex (3). Die Aufnahme des Absorptionsspektrums dieser teebraunen Lösung wurde bei -25°C in der Temperierkuvette mit dem Beckman-Spektralphotometer DB vorgenommen.

Das System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$ zeigt keine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich. Die Extinktion dieser Lösung nimmt von längeren nach kürzeren Wellen stark zu. Lediglich bei etwa 420mp ist eine schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen. Bei etwa 320mp wurde ein Maximum hoher Intensität entdeckt ($\epsilon \approx 4000$), das jedoch wegen der in diesem Gebiet herrschenden hohen Eigenabsorption des Lösungsmittels etwas unsicher ist. Das Spektrum dieser teebraunen Lösung (siehe Abb. 4 und 5) stimmt im wesentlichen mit dem von B.Jezowska-Trzebiatowska (3) überein.

h.) System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_4$

Bei Zugabe von SnCl_4 zu einer Lösung von KMnO_4 in Aceton bei -50°C entsteht nach einer kurzzeitigen Rotfärbung ebenfalls eine teebraune Lösung.



Das Absorptionsspektrum dieser Lösung wurde bei -25°C in der Temperierkuvette gemessen.

Das Spektrum zeigt keine Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich. Die Extinktion nimmt von längeren nach kürzeren Wellen stark zu. Eine schwach ausgeprägte Schulter findet sich bei etwa 420-430m μ . Dieses Absorptionsspektrum gleicht völlig dem Spektrum des Systems $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$ (siehe Abb. 4 und 5).

1.) System $\text{KMnO}_4/\text{PF}_3$

Leitet man in eine Lösung von KMnO_4 in Aceton bei -50°C PF_3 ein (hergestellt durch Umsetzung von ZnF_2 mit PCl_3), so färbt sich die anfänglich violette Lösung erst rot und nach wenigen Sekunden tee Braun. Diese teebraune Lösung des Systems $\text{KMnO}_4/\text{PF}_3$ ist noch instabiler als die der Systeme $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_4$.

Das Absorptionsspektrum dieser Lösung wurde bei -25°C in der Temperierkuvette aufgenommen.

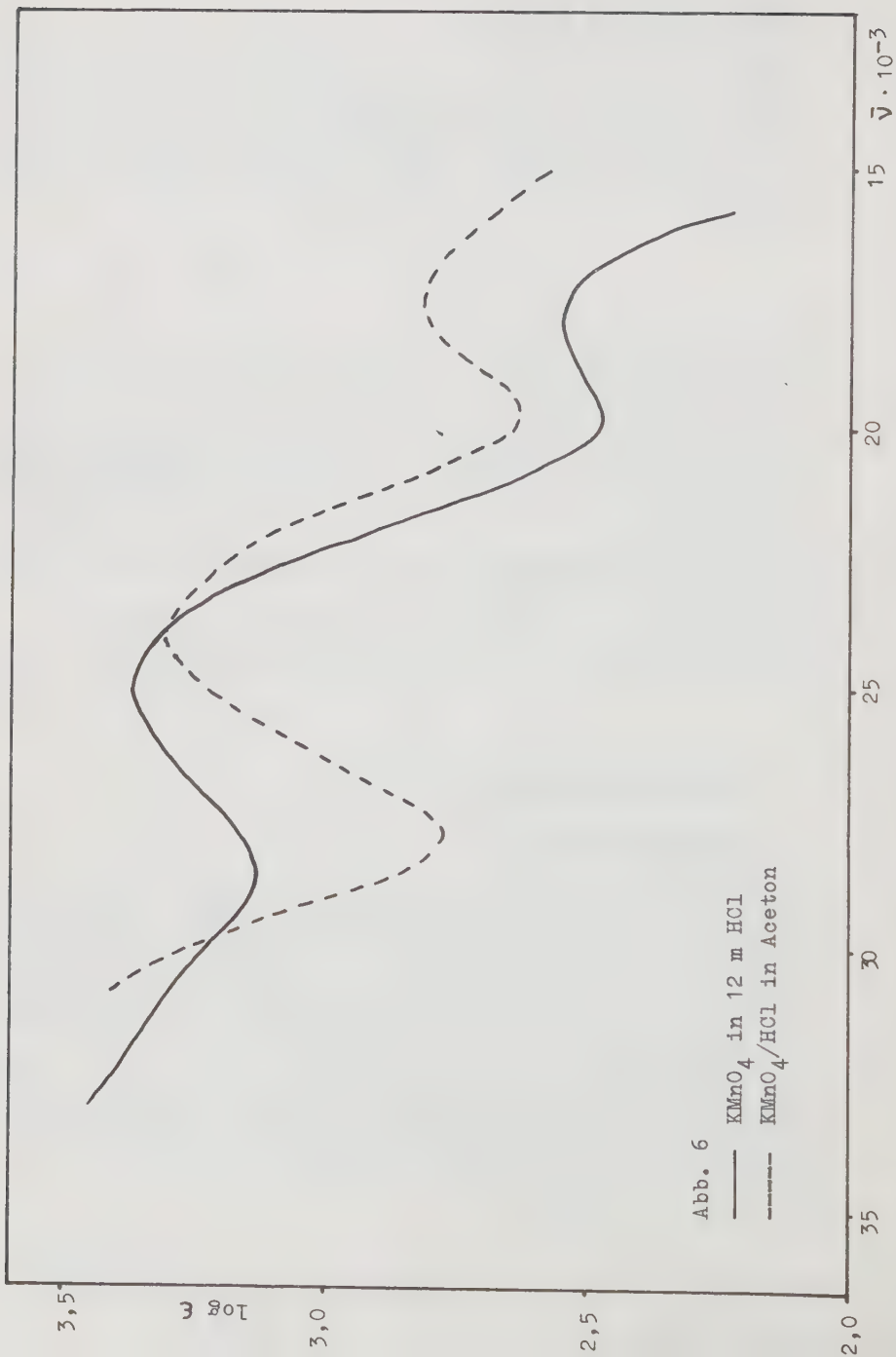
Das so gefundene Spektrum gleicht völlig den Spektren der Systeme $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$ bzw. SnCl_4 (siehe Abb. 4 und 5).

2.) Absorptionsspektren in 12 m HCl

a.) System KMnO_4/HCl

Löst man KMnO_4 in 0,1m wässriger Salzsäure, so verändert sich die violette Lösung erst nach mehreren Stunden langsam durch Reduktion des Mn(VII) zu Mn(II), was man spektrophotometrisch verfolgen kann. Die langwellige Bande des MnO_4^- -Ions wird dabei immer flacher; die Extinktion der Lösung im ultravioletten Spektralgebiet nimmt etwas zu.

In 12m HCl dagegen reagiert das KMnO_4 sofort unter Entwicklung von Chlor. Es resultiert eine intensiv farbige, braungrüne Lösung, die bei Raumtemperatur relativ stabil ist.



System KMnO_4/HCl in Aceton	grüne Lösung	1. Bande 575mp $\epsilon=710$ 2. Bande 415mp $\epsilon=2000$ (3. Bande 320mp $\epsilon=2800$)
System $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$ in Aceton	grüne Lösung	siehe System KMnO_4/HCl
System $\text{KMnO}_4/\text{TiCl}_4$ in Aceton	grüne Lösung	1. Bande 580mp $\epsilon=710$ 2. Bande 420mp $\epsilon=2000$ sonst wie KMnO_4/HCl
System $\text{KMnO}_4/\text{AsCl}_3$ in Aceton	grüne Lösung	siehe System KMnO_4/HCl
System $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ in Aceton	grüne Lösung	siehe System KMnO_4/HCl
System MnO_2/HCl in Aceton	grüne Lösung	siehe System KMnO_4/HCl
System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$ in Aceton	teebraune Lösung	keine Banden, Zunahme der Extinktion von längeren nach kurzen Wellen
System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_4$ in Aceton	teebraune Lösung	siehe System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$
System $\text{KMnO}_4/\text{PF}_3$ in Aceton	teebraune Lösung	siehe System $\text{KMnO}_4/\text{SnCl}_2$
System KMnO_4/HCl in 12 m HCl	braungrüne Lösung	1. Bande 555mp $\epsilon=355$ 2. Bande 398mp $\epsilon=2340$

Tabelle 1 Zusammenstellung der in Teil B. II untersuchten Systeme

J.A.Ibers und N.Davidson (5) erhielten ähnliche Lösungen bei ihren Untersuchungen von $\text{Mn(III)-Chlorokomplexen}$ in konz. HCl .

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums der braungrünen Lösung erfolgte bei Raumtemperatur im Spektralphotometer Beckman DB.

1. Bande: $398\text{ m}\mu$ (25100 cm^{-1}) $\epsilon = 2340$

2. Bande: $555\text{ m}\mu$ (18000 cm^{-1}) $\epsilon = 355$

J.A.Ibers und N.Davidson (5) fanden eine Bande bei $550\text{ m}\mu$ ($\epsilon=340$) und eine weitere Bande geringerer Intensität bei $815\text{ m}\mu$ ($\epsilon=70$). Leider beschränkten sich ihre Messungen auf das Spektralgebiet $500\text{--}900\text{ m}\mu$. Die Bande bei $815\text{ m}\mu$ könnte während eigener Messungen mit weniger konzentrierten Lösungen nicht gefunden werden.

Abbildung 6 zeigt das Spektrum des Systems KMnO_4/HCl (12m) und im Vergleich dazu das Spektrum des Systems KMnO_4/HCl in Aceton.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aller in Teil B. II dieser Arbeit untersuchten Systeme zusammengestellt.

III. Fester KMnO_4/HCl - Komplex

1.) Herstellung des Komplexes

Zu dem Versuch, aus den entsprechenden "grünen" Lösungen einen festen Stoff zu isolieren, wurde das System KMnO_4/HCl in Aceton gewählt, weil hier der Überschuß an Reduktionsmittel besonders leicht zu entfernen war und nicht die Gefahr bestand, daß sich außer dem gesuchten Mangan-Komplex noch ein schwer flüchtiges Reaktionsprodukt bildete.

Etwa 200 mg KMnO_4 wurden in 25 ml wasserfreiem Aceton gelöst und unter Kühlung auf -50°C etwa 30 Sekunden ein schwacher Strom trockenen HCl -Gases eingeleitet. Die Farbe der zuerst violetten KMnO_4 -Lösung änderte sich über rot nach leuchtend grün (Spektrum dieser Lösung siehe Abb. 3).

Diese grüne Lösung wurde in einer Vakuumapparatur einer

Tieftemperaturdestillation unterworfen, um das Lösungsmittel (Aceton) und das überschüssige Reduktionsmittel (HCl) zu entfernen. Die Lösung befand sich dabei in einer Kühlfalle, die mit einem CO_2 /Methanol-Gemisch auf etwa -50°C gekühlt wurde. Zwei dahinter geschaltete Kühlfallen waren mit flüssiger Luft gekühlt.

Das nötige Vakuum wurde von einer Kombination einer zweistufigen Rotationspumpe mit einer Öldiffusionspumpe erzeugt. Das erreichte Endvakuum betrug 10^{-3} Torr. Die gesamte Destillationseinheit besaß eine große lichte Weite von etwa 4 cm, um die Destillationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Es zeigte sich, daß das gesamte Lösungsmittel schon in der ersten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren wurde.

Die Destillationsgeschwindigkeit war anfänglich groß. Im Verlauf von etwa 2 Stunden war das Lösungsmittel bis auf etwa 1ml abgepumpt. Da die Destillationsgeschwindigkeit jedoch mit zunehmender Konzentration stark nachließ (Dampfdruckerniedrigung), wurde nach 5 Stunden die Kühlfalle mit der Reaktionslösung durch Wegnahme der Kühlung innerhalb von etwa 10 Minuten auf Raumtemperatur gebracht und so der Rest des Lösungsmittels (etwa 0,5ml) schnell abgezogen.

Zurück blieb ein trockener, rotbrauner Stoff. Nach Belüften der Apparatur mit Reinststickstoff wurde diese Substanz unter einer trockenen Schutzgasatmosphäre aus der Kühlfalle entfernt und in einem kleinen Schliffgefäß im Dunkeln bei -30°C aufbewahrt.

In dem abgepumpten und in der zweiten Kühlfalle ausgefrorenen Aceton konnte trotz sorgfältiger Prüfung und mehrmaliger Wiederholung des Versuchs mit angesäuerter KJ-Lösung kein Chlor nachgewiesen werden.

2.) Eigenschaften der rotbraunen Substanz

In dem auf diese Weise hergestellten rotbraunen Stoff wurde sofort das Vorliegen eines Mangan-Chlorokomplexes vermutet. Im folgenden soll daher der Ausdruck Mangan-Komplex verwendet werden, wenn von diesem rotbraunen Stoff die Rede ist.

a.) Der Mangan-Komplex zersetzt sich langsam unter Entwicklung von Chlor. Die Zersetzung ist bei Raumtemperatur an der Luft schneller als bei -30°C im verschlossenen Gefäß unter dem eigenen Zersetzungsdampfdruck. Bei dieser Zersetzung an trockener Luft verschwindet unter Cl_2 -Abgabe langsam die braune Farbe; zurück bleibt ein grau-weißes Pulver.

b.) Der Mangan-Komplex ist schwach hygroskopisch.

c.) Der frisch hergestellte Mangan-Komplex löst sich völlig in Aceton unter Bildung einer grünen Lösung. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung ist identisch mit dem Spektrum des Systems KMnO_4/HCl in Aceton (siehe Abb. 3).

d.) Die Zugabe von Wasser zur Lösung des Mangan-Komplexes in Aceton läßt augenblicklich die grüne Farbe verschwinden. Die Lösung wird erst farblos, dann gelbbraun. Nach wenigen Minuten scheiden sich MnO_2 -Flöckchen aus.

Diese MnO_2 -Flöckchen wurden abgesaugt. Im farblosen Filtrat konnten Mn^{2+} -Ionen nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung des $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ -Verhältnisses zeigte, daß diese Ionen im Verhältnis 1:1 vorlagen.

e.) Der grau-weiße Rückstand, der bei völliger Zersetzung des Mangan-Komplexes an trockener Luft übrigbleibt (dieser Vorgang läßt sich durch Erhitzen in einem Tiegel beschleunigen!), ist fast völlig in Wasser löslich. Zurück bleiben lediglich einige wenige MnO_2 -Flöckchen.

3.) Analyse des Mangan-Komplexes

a.) Bestimmung von Mn, Cl^- , C, H, K

Die zur Analyse benötigte Substanz wurde hergestellt wie auf Seite 26 beschrieben.

100-150mg des frisch hergestellten Mangan-Komplexes wurden in etwa 50ml 3n Salpetersäure, der zur Reduktion etwa 500mg Ascorbinsäure zugesetzt waren, gelöst.

Die anfänglich schwach gelbe, etwas trübe Lösung wurde beim Schütteln und gelinden Erwärmen auf etwa 50°C nach wenigen

Minuten farblos und klar. Es trat kein Geruch nach Chlor auf. Die Analysenlösung wurde auf 100ml aufgefüllt und entsprechende Proben davon entnommen.

Die Chloridbestimmung erfolgte potentiometrisch mit 0,1 n AgNO_3 . Die Mangan-Bestimmung wurde komplexometrisch mit 0,1 n Titriplex III ausgeführt. Die Kalium-Bestimmung wurde flammenphotometrisch vorgenommen, nachdem die Analysenlösung vorher in einer Platinschale mit H_2SO_4 abgeraucht worden war.

Eine C,H-Bestimmung wurde vom Mikroanalytischen Laboratorium: Ilse Beetz (Kronach/Oberfranken) vorgenommen.

Nach Bestimmung aller in Frage kommenden Bestandteile ergab sich der Sauerstoffwert als Differenz zu 100%.

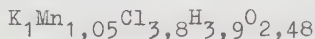
Bis auf die C,H-Bestimmung sind die angegebenen Analysenwerte Mittelwerte aus mehreren Einzelanalysen.

Ergebnis:	gefunden	theoretisch für $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
K:	14,2%	14,38%
Mn:	21,1%	20,20%
Cl:	48,8%	52,20%
H:	1,43%	1,47%
O:	14,47%	11,75%
C:	negativ	

Daraus ergibt sich folgendes Atomzahlenverhältnis:

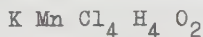
K=0,364 Mn=0,384 Cl=1,38 H=1,42 O=0,903

Das ergibt die ungefähre Summenformel:



Wenn man bedenkt, daß der vorliegende Mangan-Komplex bei Raumtemperatur (bei dieser Temperatur mußten die Wägungen zur Analyse vorgenommen werden) langsam unter Abgabe von Cl_2 zerfällt, so ist zu erwarten, daß der Chloridwert etwas zu niedrig ausfällt. Eine geringe Erhöhung des Chloridwertes macht sich aber besonders durch eine merkliche Erniedrigung des Sauerstoffwertes bemerkbar, da dieser als Differenz zu 100% bestimmt wurde.

Wahrscheinlich müßte die Summenformel also lauten:



oder $\text{K Mn Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ob das Wasser als echtes Kristallwasser vorliegt oder ob es sich nur um Feuchtigkeit handelt, die sich unter den gegebenen Herstellungsbedingungen des Komplexes nicht vollständig entfernen ließ, läßt sich aus der Analyse nicht ersehen.

b.) Bestimmung des Oxydationsäquivalents

Zur Bestimmung des Oxydationsäquivalents wurden etwa 50 mg des Mangan-Komplexes sofort nach der Herstellung mit etwa 50ml angesäuerter KJ-Lösung versetzt und das freigewordene Jod mit 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert.

Das Oxydationsäquivalent wurde sowohl bezogen auf den Mn-Gehalt des vorliegenden Komplexes als auch auf die KMnO_4 -Einwaage bei dessen Herstellung.

Gefundenes Oxydationsäquivalent als Mittelwert aus mehreren Bestimmungen:

+ 0,948

Diese Zahl spricht eindeutig für das Vorliegen eines Mn(III)-Komplexes. Die geringfügige Abweichung des gefundenen vom theoretischen Wert + 1 stimmt mit der beobachteten Zersetzung unter Entwicklung von Chlor überein.

4.) Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer

Der braunrote Mangan-Chlorokomplex wurde zuerst in üblicher Weise mit Goniometer und Zählrohr geröntgt. Dabei zeigte es sich, daß sich der Stoff zu schnell zersetzte und daß die beobachteten Reflexe sehr schwach waren und sich kaum vom Untergrund abhoben.

Erst Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode brachten einigermaßen befriedigende Ergebnisse.

Verwendete Apparatur: Kristalloflex II von Siemens
Cr-Röhre (K_α -Strahlung; $\lambda=2,2909 \text{ \AA}$) V-Filter

Durchmesser der Debye-Scherrer-Kammer: 57,3 mm

Belichtungszeit: 5 h; Entwicklung: Metol-Hydrochinon Verd.

Entwicklungszeit: 5 1/2 min.

1:8

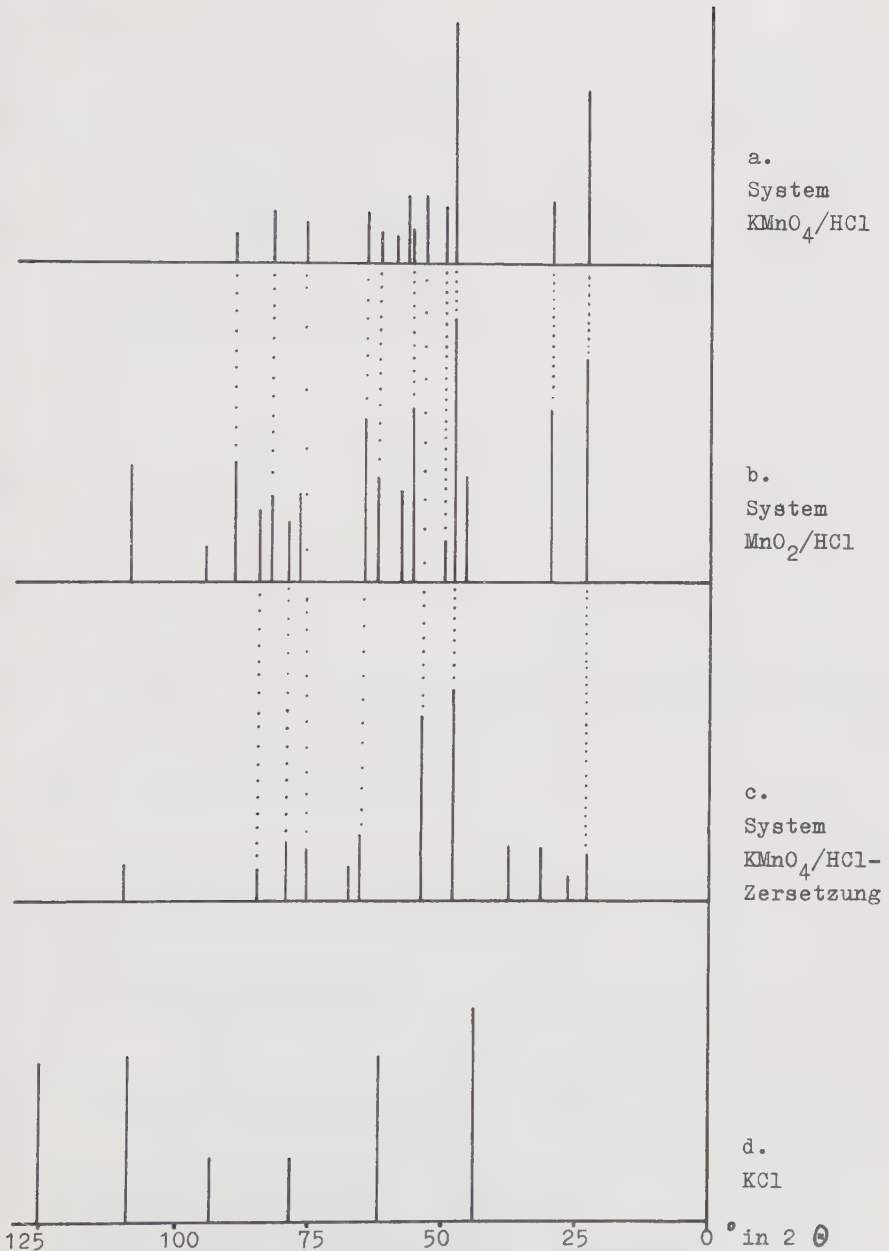


Abb. 7 Reflexe von Photometerdiagrammen nach Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die Aufnahmen zeigten außer zwei kräftigen Linien noch sehr viele schwache Reflexe, die sich kaum vom Untergrund abhoben. Die visuelle Auswertung der Röntgenfilme war daher sehr schwierig. Deshalb wurden die Filme mit einem "Joyce"-Doppelstrahl-Mikrodensitometer photometrisch ausgemessen. Mit Hilfe einer besonderen Relief-Photometer-Technik gelang es dabei, noch äußerst schwache Reflexe mit Sicherheit zu erfassen.*

Abbildung 7a zeigt die ausgewertete Aufnahme für den Mn(III) -Chlorokomplex.

5.) IR-Aufnahme des Mangan-Komplexes

Die IR-Aufnahmen wurden mit dem Infrarot-Spektrometer Perkin Elmer Modell 521 ausgeführt.

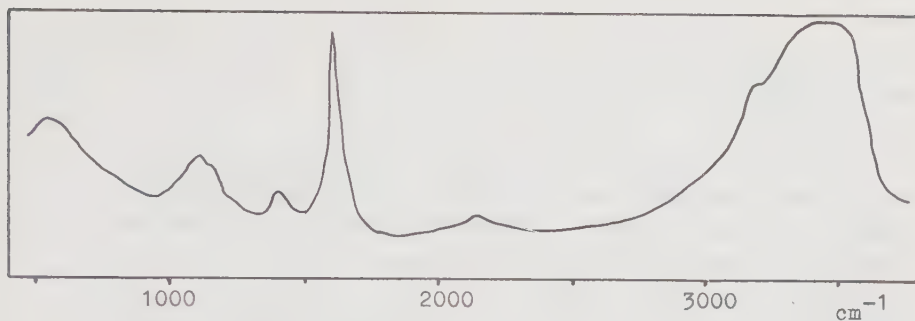
2 mg der Substanz wurden mit KBr bzw. KCl verdünnt und zu einem Preßling gepreßt.

a.) Die Aufnahme des $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte sofort nach der Herstellung. Es zeigte sich beim Herstellen des Preßlings mit KCl bzw. KBr, daß sich die Substanz während des Verreibens mit dem Verdünnungsmittel teilweise zersetzte; es trat starker Chlorgeruch auf. Trotzdem wurde das IR-Spektrum aufgenommen.

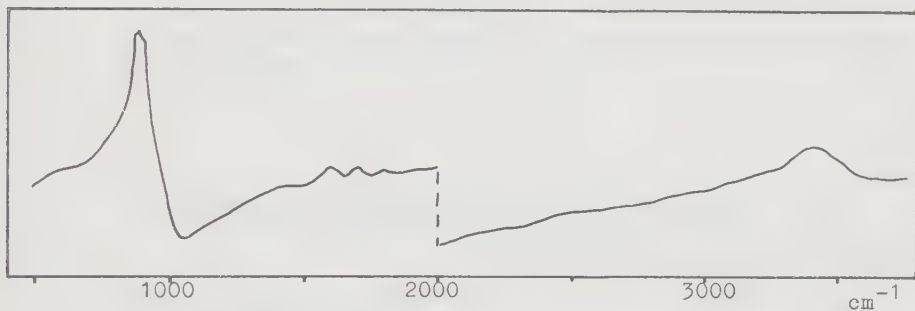
Abbildung 8a zeigt das Spektrum des Mangan-Chlorokomplexes in KCl. Interessant sind die kräftigen Wasserbanden bei 1600 und 3450 cm^{-1} . Dies stimmt mit dem bei der Analyse gefundenen Wasser gut überein. Die deutlich ausgeprägte Schulter auf der langwelligen Seite der Bande bei 3450 cm^{-1} könnte auf das Vorliegen von Kristallwasser hindeuten.

Die schwachen Banden bei 1400 und 2150 cm^{-1} stammen aus dem KCl. Die schwachen Banden bei 550 und 1100 cm^{-1} gehören wahrscheinlich zum untersuchten Komplex.

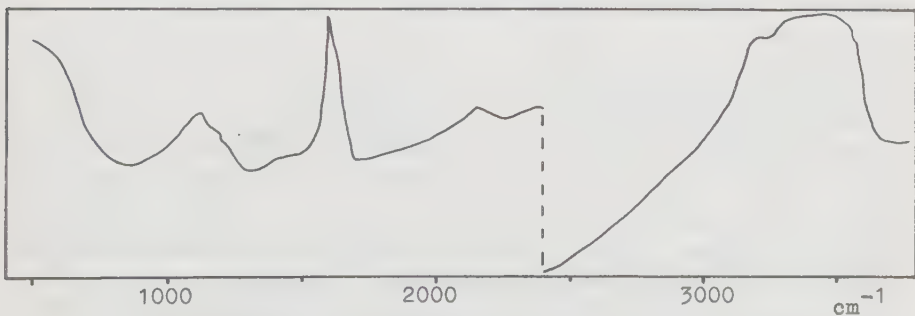
* Für die Aufnahmen der Photometerdiagramme danke ich Herrn Prof. Dr. G. Haase und seinen Mitarbeitern, Institut für angewandte Physik, Ffm.



a. Mn-Chlorokomplex in KCl



b. KMnO_4 in KBr



c. Mn-Chlorokomplex in KCl (nach Zersetzung in der Thermo-
waage)

Abb. 8 IR-Spektren verschiedener Mangan-Verbindungen

b.) Abbildung 8b zeigt im Vergleich dazu das Spektrum des KMnO_4 in KBr.

c.) Aufnahme des zersetzten $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes.

Die untersuchte Substanz stammte von einer Zersetzung des Mangan-Chlorokomplexes in der Thermowaage (siehe nächster Abschnitt). Der vorher rotbraune Komplex wurde während der Zersetzung bis 350°C grauweiß.

Abbildung 8c zeigt die Aufnahme der zersetzten Substanz in KCl (6 mg Substanz + 500 mg). Die Aufnahme zeigt im wesentlichen das gleiche Spektrum wie der rotbraune Komplex vor der Zersetzung (Abb. 8a). Sie bestätigt, daß sich dieser bei der Präparation unter Chlorentwicklung zersetzt. Es entsteht dabei die gleiche Substanz wie bei der Zersetzung in der Thermowaage.

6.) Untersuchung des Mangan-Komplexes in der Thermowaage

a.) Zersetzung in der Thermowaage

Die Zersetzung des Mangan-Chlorokomplexes wurde in einer Thermowaage der Firma Linseis vorgenommen.

Abbildung 9 zeigt das Diagramm dieser Zersetzung. Die ausgezogene Gerade zeigt die Erhöhung der Temperatur an, die gestrichelte Kurve das Gewicht der jeweils vorhandenen Substanz.

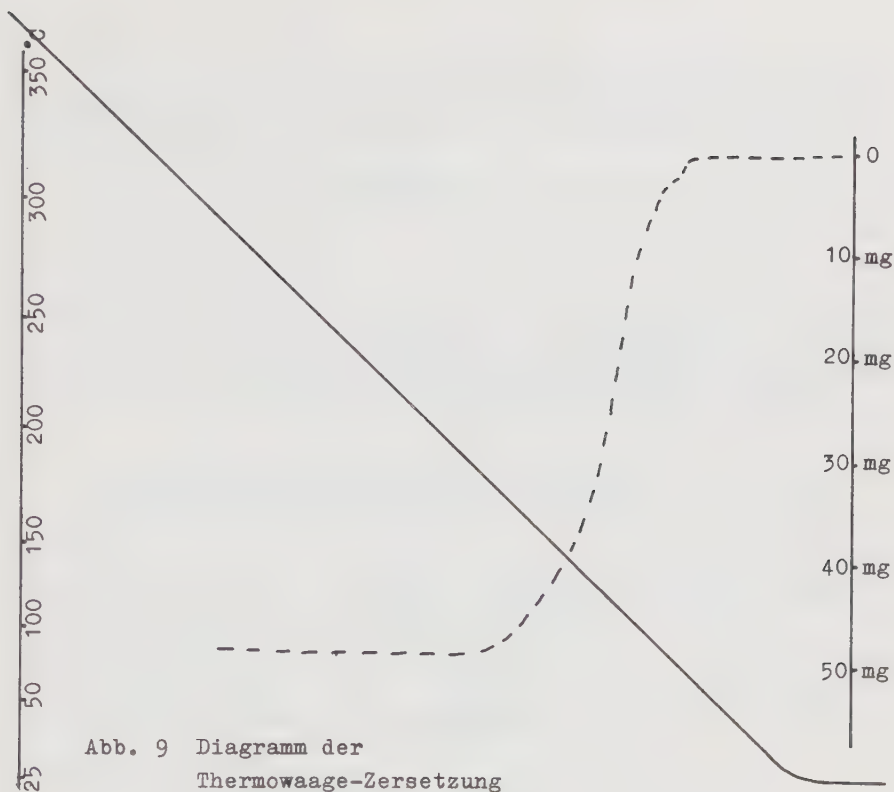
Einwaage $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	221,2 mg
Auswaage Zersetzungsprodukt:	<u>172,6</u> mg
Gewichtsverlust:	48,6 mg = 22 %

Temperaturerhöhung: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Empfindlichkeit: 5 mV Temperaturgang: $20 - 380^\circ\text{C}$

Beginn der Zersetzung: 70°C Ende der Zersetzung: 180°C

Die Zersetzung fand in einem gleichmäßigen Gasstrom von trockenem Stickstoff statt, um eine eventuelle Oxydation durch Luftsauerstoff auszuschließen. Das Trägergas mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten (Cl_2) wurde anschließend



durch eine Intensivwaschflasche mit angesäuerter KJ-Lösung geleitet. Das freigesetzte Jod wurde mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. V: 5,50ml Thiosulfatlösung = 19,5 mg Chlor.

Der zersetzte Mangan-Komplex war grau-weiß. Er löste sich bis auf einige MnO_2 -Flöckchen in Wasser zu einer klaren, farblosen Lösung.

Er war unlöslich in Aceton.

Die potentiometrische Chloridbestimmung in diesem grau-weißen Zersetzungsprodukt ergab: 49,2 % Cl^- .

Abbildung 7c zeigt die ausgewertete Debye-Scherrer-Aufnahme dieses Stoffes.

Abbildung 8c das IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes.

b.) Stoffbilanz der Zersetzung

Eingewogener Mn-Komplex: Ausgewogenes Zersetzungsprodukt:

221.2 mg

172.6 mg

Gewichtsverlust: 48,6 mg (= 22%)

Der eingewogene Komplex enthielt:

31,4 mg K (14,2%)

108.0 mg Cl (48.8%)

46,7 mg Mn (22,1%)

Rest 35,1 mg H u. 0 (15,86%)

Wenn man annimmt, daß das Zersetzungsprodukt aus einem Gemisch von KCl und MnCl_2 bestand, so ergibt sich für das Cl :

60,5 mg Cl gebunden am Mn

28,5 mg Cl gebunden am K

89,0 mg Cl sind gebunden und damit nicht
flüchtig

Gesamtchloridgehalt : 108,0 mg

- 89,0 mg gebunden

19,0 mg Cl bestenfalls flüchtig als Cl_2

└ 19.5 mg Cl gefunden bei Zersetzung

19,0 mg Cl = 8,6% der Einwaaage

Mögliche flüchtige 35,1 mg H₂O = 15,9% der Einwaage

Substanz

zusammen: 24,5 %

Gefundener Gewichtsverlust: 22,0 %

Das Zersetzungsprodukt enthielt nach der Chloridbestimmung, da K und Mn nicht flüchtig sein können:

31,4 mg K (18,2%)

84.9 mg Cl^- (49.2%)

46.7 mg Mn (27.0%)

Rest: 9,6 mg ? (5,6%)

Theoretischer Cl^- -Gehalt des Zersetzungs-
produktes für Gemisch $\text{KCl} + \text{MnCl}_2$:

Gefundener Cl^- -Gehalt

49,2 % —

Der Rest von 5,6 % bei der Analyse des Zersetzungsproduktes und ein Fehlen von 2,2 % Cl^- vom theoretischen Wert für ein KCl-MnCl_2 -Gemisch stimmt mit zwei Beobachtungen überein:

α.) Das grau-weiße Zersetzungsprodukt enthält noch etwas MnO_2 ; beim Auflösen dieser Substanz in Wasser bleiben noch einige MnO_2 -Flöckchen übrig.

β.) Das IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes zeigt durch seine Wasserbanden, daß dieses Produkt trotz Erhitzens auf 380°C noch etwas Feuchtigkeit besitzt. Diese Tatsache könnte auch den etwas zu niedrig gefundenen Gewichtsverlust erklären.

c.) Gewichtsveränderung bei Herstellung des Mn-Komplexes

Bei der Umsetzung von KMnO_4 in Aceton mit HCl und anschließendem Abpumpen des Lösungsmittels im Vakuum müßte sich bei Bildung des Komplexes $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das Gewicht des Ausgangsstoffes (KMnO_4) um den Faktor $272/158 = 1,72$ erhöhen. Dieser Versuch wurde so ausgeführt, daß eine bestimmte Menge KMnO_4 umgesetzt und das entstandene Reaktionsprodukt sofort nach der Herstellung ausgewogen wurde.

Einwaage: 79 mg KMnO_4

Theoretische Auswaage für $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	135 mg	]
Gefundene Auswaage Mn-Chlorokomplex :	<u>129 mg</u>	

7.) Reflexionsspektren

Die Aufnahmen des Mangan-Chlorokomplexes wurden mit dem Spektralphotometer Beckman Modell DU mit Reflexionszusatz gemacht. Als Weißstandard diente MgO bzw. BaSO_4 . Der Komplex wurde teils direkt gegen den Weißstandard gemessen, teils mit dem Standard verdünnt.

Der rotbraune Mangan-Chlorokomplex zeigt starke Absorption im sichtbaren Spektralbereich mit zwei nur schwach ausgeprägten Maxima. Die Lage der Maxima ist etwas abhängig vom Weißstandard und auch von der Verdünnung mit dem Standard.

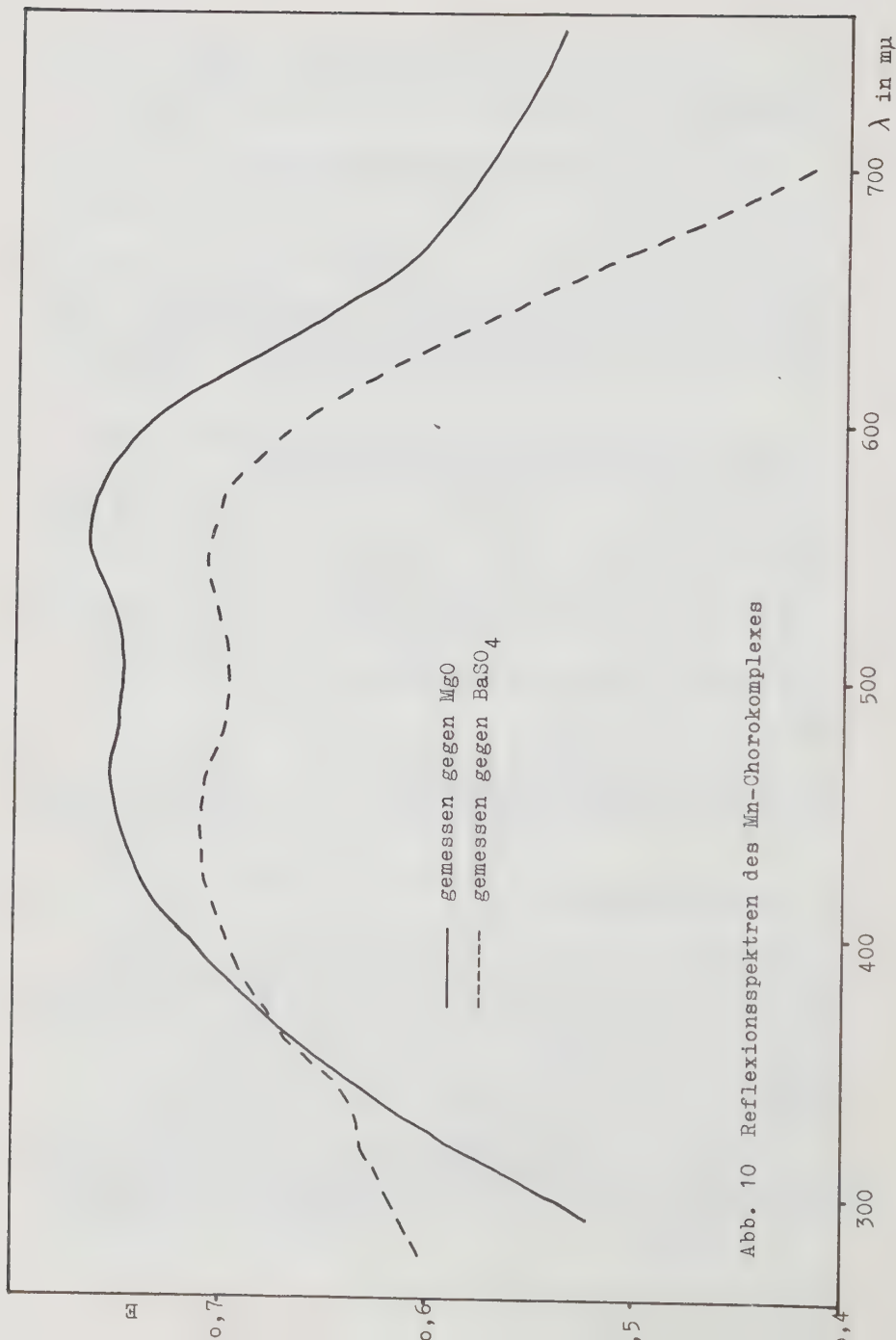


Abb. 10 Reflexionsspektren des Mn-Chlorokomplexes

Abbildung 10 zeigt das Reflexionsspektrum des Mn-Komplexes gemessen gegen MgO als Standard (ausgezogene Kurve) und gegen BaSO₄ (gestrichelte Kurve). Die Verdünnung der Substanz mit dem Weißstandard betrug 1:2.

Das erste Maximum liegt bei 440-465 mμ.

Das zweite Maximum liegt bei 550 mμ.

8.) Magnetische Messungen

Das effektive magnetische Moment des Komplexes wurde durch Messung in der magnetischen Waage bestimmt. (siehe W.Klemm: "Magnetochemie" S. 52).*

Die Substanz wurde für diese Messungen in ein dünnes Quarzröhrchen eingeschmolzen.

Berechnung der Suszeptibilität:

$$\chi_g = \frac{2 \cdot \text{Länge (der Subst.) cm} \cdot \text{Gewichtsänderung in mg}}{\text{Gewicht der Subst. in g} \cdot H^2 \text{ in Gauss} \cdot 1,019}$$

Temperatur bei der Messung: 26°C = 299°K

Länge der Substanz im Röhrchen: 9,10 cm

Gewicht der Substanz: 0,59762 g

a.) Röhrchenkorrektur (diamagnetischer Anteil d. Röhrchens)

0 A: 3,87744 g

-0,36 mg bei 8 Ampère

8 A: 3,87708 g

0 A: 3,87744 g

-0,43 mg bei 9 Ampère

9 A: 3,87701 g

b.) Wägung Röhrchen + Substanz

0 A: 4,28930 g

+17,06 mg bei 8 Ampère

8 A: 4,30636 g

* Für die Ausführung der magnetischen Messungen bin ich Herrn Prof. Dr. H.L.Schläfer, Institut f. physikalische Chemie, zu Dank verpflichtet.

0 A: 4,28928 g

9 A: 4,31056 g

+21,28 mg bei 9 Ampère

Korrigiert um den diamagnetischen Anteil des Quarzröhrchens:

+ 17,42 mg bei 8 Ampère

+ 21,71 mg bei 9 Ampère

c.) Feldstärkeeichung:

	8 A	9 A
H in Gauss:	3593	3996
$1,019 \cdot H^2 \cdot 10^{-6}$:	13,16	16,27

Daraus folgt:

$$\chi_g (8A) = \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 17,42}{0,59762 \cdot 13,16 \cdot 10^6} = 4,03 \cdot 10^{-5}$$

$$\chi_g (9A) = \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 21,71}{0,59762 \cdot 16,27 \cdot 10^6} = 4,05 \cdot 10^{-5}$$

Als Mittelwert ergibt sich: $\chi_g = 4,04 \cdot 10^{-5}$

$$\chi_{\text{Mol}} = \chi_g \cdot \text{Molgewicht} = 4,04 \cdot 10^{-5} \cdot 272 = \underline{11,0 \cdot 10^{-3}}$$

Der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität des Komplexes wurde abgeschätzt aus den Atomsuszeptibilitäten:

$$\chi_{\text{Mol dia.}} = - 120 \cdot 10^{-6}$$

Daraus ergibt sich die um den diamagnetischen Anteil korrigierte Suszeptibilität: $\chi'_{\text{Mol}} = \underline{+ 11,12 \cdot 10^{-3}}$

Das gesuchte effektive magnetische Moment errechnet sich zu:

$$\mu_{\text{eff.}} = \left(\frac{N_L \cdot \beta^2}{3 K} \right)^{-1/2} \cdot (\chi'_{\text{Mol}} \cdot T)^{1/2} = 2,84 (\chi'_{\text{Mol}} \cdot T)^{1/2} \quad (\text{B.M.})$$

(N_L =Loschmidtsche Zahl, K =Boltzmann-Konstante, β =Bohrsches Magneton: $0,927 \cdot 10^{-20} (\text{erg} \cdot \text{gauss}^{-1})$)

Daraus ergibt sich das gesuchte, effektive magnetische Moment des Komplexes:

$$\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \cdot (11,12 \cdot 10^{-3} \cdot 299)^{1/2}$$

$$\underline{\underline{\mu_{\text{eff.}} = 5,16 \quad (\text{B.M.})}}$$

Das experimentell bestimmte magnetische Moment für Mn(III)-high-spin-Komplexe liegt zwischen 4,9 und 5,0 (B.M.).

Der gefundene Wert von 5,16 (B.M.) liegt etwas zu hoch.

Mn^{2+} besitzt ein theoretisches Spinnmoment von 5,92 (B.M.).

Es ist also wahrscheinlich, daß das experimentell bestimmte magnetische Moment des Komplexes deshalb etwas zu hoch ausgefallen ist, weil ein Teil des Komplexes schon unter Abgabe von Chlor zu einer Mn(II)-Verbindung zerfallen war.

9.) Überführung des Mangan-Chlorokomplexes in andere Mangan(III)-Komplexe

a.) Mn(III)-acetylacetonat

Der Mangan-Chlorokomplex wurde in wenig Aceton gelöst (grüne Lösung) und dazu einige ml Acetylaceton gegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich von grün nach gelbbraun.

Diese Lösung wurde im Spektralphotometer Beckman DB in einer 2 mm Küvette gemessen.

Abbildung 11a zeigt das Spektrum dieser Lösung:

Ein Maximum hoher Intensität bei 350 m μ und ein Maximum schwacher Intensität bei 1125 m μ wurden gefunden. Im sichtbaren Spektralbereich fanden sich 2 Schultern bei 405 und 550 m μ .

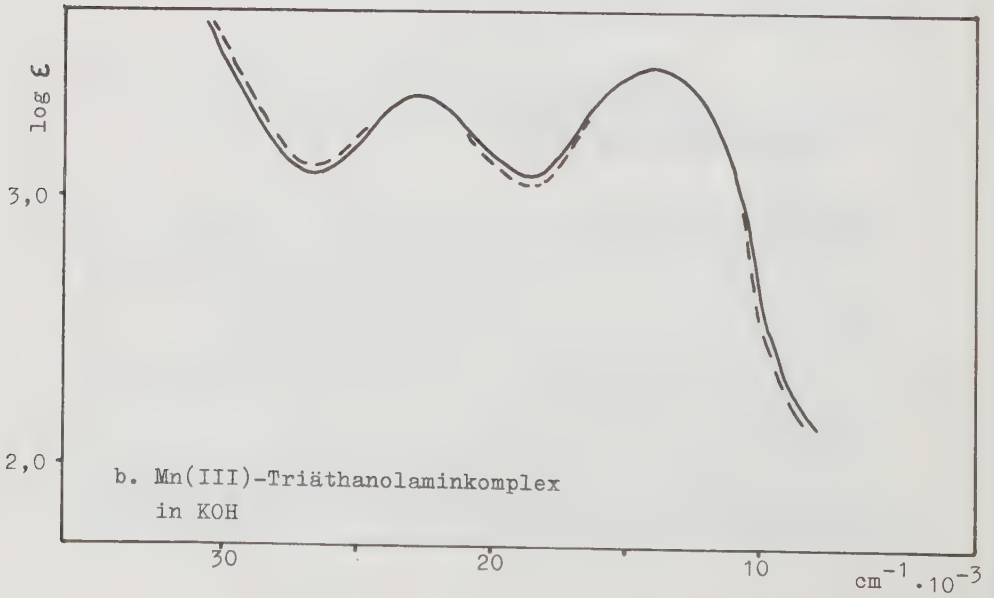
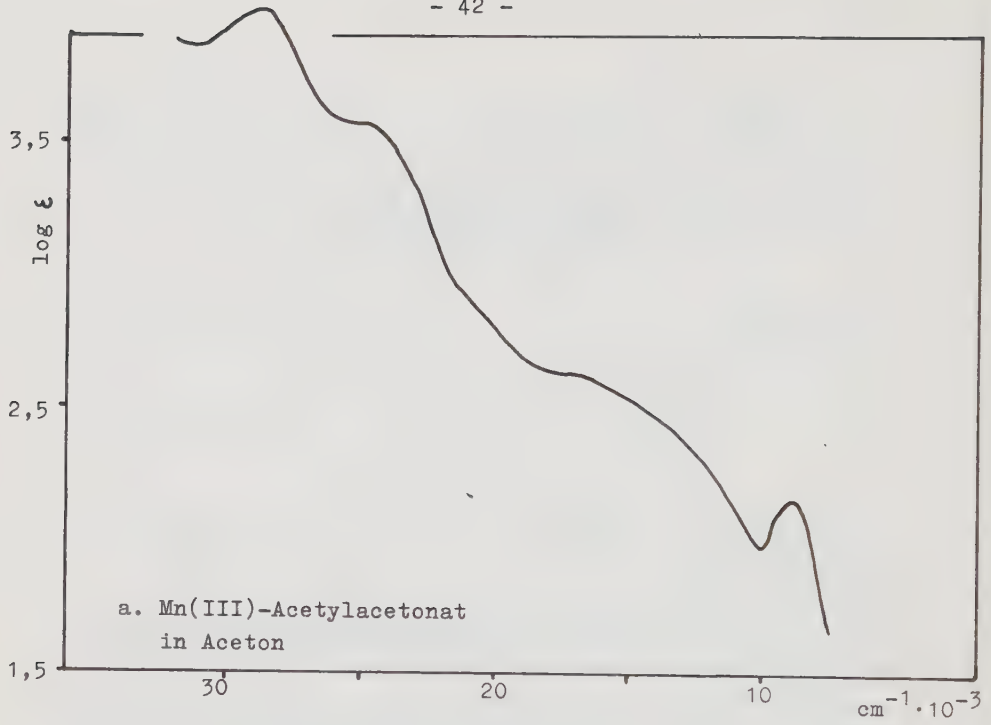


Abb. 11 Spektren von Mn(III)-Komplexen

Dieses Spektrum stimmt mit dem von D.W.Barnum (6) für $\text{Mn}(\text{acac})_3$ in Chloroform gemessenen Spektrum gut überein. Lediglich die Bande bei 350 m μ liegt bei dem von D.W.Barnum in CHCl_3 gemessenen Spektrum bei 320 m μ . Eine von ihm bei 272 m μ beschriebene Bande konnte wegen der hohen Eigenabsorption des Acetons in diesem Gebiet nicht gefunden werden.

b.) Mn(III)-Triäthanolaminkomplex

Um den Mn-Chlorokomplex in den Mn(III)-Triäthanolaminkomplex zu überführen, wurde folgendermaßen verfahren:

Zu dem festen, rotbraunen Komplex wurden einige Tropfen Triäthanolamin und dann 2n KOH-Lösung gegeben. Beim Umschütteln löste sich der Mn(III)-Chlorokomplex mit grüner Farbe.

Die grüne Lösung wurde im Spektralphotometer Beckman DB gemessen. Bei der Präparation der Lösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet, da bei Gegenwart von Luft-sauerstoff und Triäthanolamin Mn(II) zu Mn(III) oxydiert werden kann. Ein Blindversuch, der wie vorher beschrieben aber ohne Zugabe von Triäthanolamin durchgeführt wurde, führte nur zur bekannten Disproportionierung des Mangan-Chlorokomplexes unter MnO_2 -Abscheidung.

Abbildung 11b zeigt das Spektrum der so hergestellten Mn(III)-Triäthanolaminlösung (ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve in Abb. 11b, die sich größtenteils mit der anderen Kurve deckt, ist ein Spektrum eines Mn(III)-Triäthanolaminkomplexes, der durch Oxydation von Mn^{2+} mit H_2O_2 in alkalischer Triäthanolaminlösung hergestellt wurde.

Das Absorptionsspektrum des Mn(III)-Triäthanolaminkomplexes, hergestellt aus dem Mn(III)-Chlorokomplex, stimmt gut überein mit dem von Cl.Furlani, A.Ciani (7) gemessenen Mn(III)-Triäthanolamin-Spektrum.

10.) Versuche zur Ionenwanderung

Der Nachweis, daß bei der Lösung des Mn(III)-Chlorokomplexes in Aceton ein geladenes Anion etwa der Form MnCl_4^- vorliegt,

gelang durch Elektrolyse der grünen Lösung.

Dazu wurde diese grüne Lösung in den mittleren Schenkel eines doppelten U-Rohres gegeben. Der mittlere Teil dieses doppelten U-Rohres war durch 2 G_4 -Glasfritten von den beiden äußeren Schenkeln getrennt. In den äußeren Schenkeln tauchten je eine Platinelektrode in Aceton, dessen Leitfähigkeit durch kurzes Einleiten von trockenem HCl -Gas erhöht worden war. Beim Anlegen einer Gleichspannung von 100 V wanderte die grüne Lösung durch die eine Glasfritte zur Anode, während der Kathodenschenkel farblos blieb.

11.) Versuche zur Herstellung eines festen $KMnO_4/PCl_3$ -Komplexes

Die Versuche wurden ausgeführt, wie schon bei der Herstellung des rotbraunen $Mn(III)$ -Chlorokomplexes (Seite 26 dieser Arbeit) beschrieben.

Bei $-50^\circ C$ wurde die grüne Lösung des Systems $KMnO_4/PCl_3$ in Aceton der Tieftemperaturdestillation bei 10^{-3} Torr unterworfen, um das Lösungsmittel und gasförmige Reaktionsprodukte zu entfernen. Der letzte Rest des Lösungsmittels wurde bei $-20^\circ C$ abdestilliert. Der bei dieser Temperatur zurückbleibende Rückstand war grauweiß, unlöslich in Aceton und war nie ganz trocken. Er wies eine schleimige Konsistenz auf. Wahrscheinlich führte das bei der Reduktion des $KMnO_4$ entstehende Wasser zur Bildung eines Gemisches von Phosphoroxychloriden, Phosphorsäuren und den Endprodukten der Reduktion KCl und $MnCl_2$. Außerdem wies der pfefferminzartige Geruch dieses Rückstandes darauf hin, daß auch ein Teil des Acetons unter Bildung von Mesityloxyd und Phoron angegriffen worden war.

Alle Versuche, einen festen $KMnO_4/PCl_3$ -Komplex herzustellen, verliefen negativ und wurden aufgegeben.

12.) Versuche zur Herstellung eines festen $KMnO_4/SOCl_2$ -Komplexes

Diese Versuche wurden entsprechend den im letzten Abschnitt

beschriebenen Versuchen durchgeführt.

Das Thionylchlorid bot sich deshalb an, weil seine zu erwartenden Reaktionsprodukte flüchtig sind.

Der nach dem Abpumpen des Lösungsmittels und aller flüchtiger Reaktionspartner im Hochvakuum verbleibende Rückstand war dunkelbraun und teilweise löslich in Aceton mit grüner Farbe. Der Rückstand zeigte starken Chlorgeruch. An feuchter Luft entwickelte er jedoch auch HCl, was auf nicht vollständig entferntes SOCl_2 hinwies. Außerdem war bei dem System $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ eine besonders starke Zersetzung des Acetons unter Bildung von Mesityloxyd und Phoron zu bemerken. Trotz einer Destillationsdauer von mehr als 20 Stunden konnten diese Produkte nicht aus dem Rückstand entfernt werden.

Ein IR-Spektrum des dunkelbraunen Rückstandes zeigte außer den schon beim $\text{Mn(III)-Chlorokomplex}$ des Systems KMnO_4/HCl beobachteten starken Wasserbanden eine Vielzahl von zum Teil breiten Banden im Gebiet zwischen 250 und 1600 cm^{-1} .

Abbildung 12 zeigt das IR-Spektrum dieses Rückstandes (ausgezogene Kurve). Als Vergleich wurde folgendes System aufgenommen:

Eine grüne Lösung $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ in Aceton wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden aufbewahrt. Innerhalb weniger Stunden hatte sich die Lösung durch Reduktion vollkommen entfärbt. Nach 24 Stunden war die Lösung durch Angriff des Acetons unter Phoron- und Mesityloxydbildung rotbraun geworden. Diese Lösung, in der das Mangan in der niedrigsten Oxydationsstufe +2 vorlag, wurde nun bei Raumtemperatur eingedampft. Die wenigen, zurückbleibenden Öltropfen wiesen einen starken Geruch nach Pfefferminz (Phoron, Mesityloxyd) und auch nach HCl und SO_2 auf.

In diesem Rückstand waren alle diese Reaktionsprodukte zu erwarten, die auch aus dem dunkelbraunen Komplex des Systems $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ nicht vollständig zu entfernen waren.

Das Öl wurde zwischen zwei KCl-Plättchen gestrichen und so das IR-Spektrum aufgenommen (gestrichelte Kurve Abb. 12). Es zeigte sich, daß die Mehrzahl der Banden des vermuteten Komplexes auf Verunreinigungen durch die Reaktionspartner

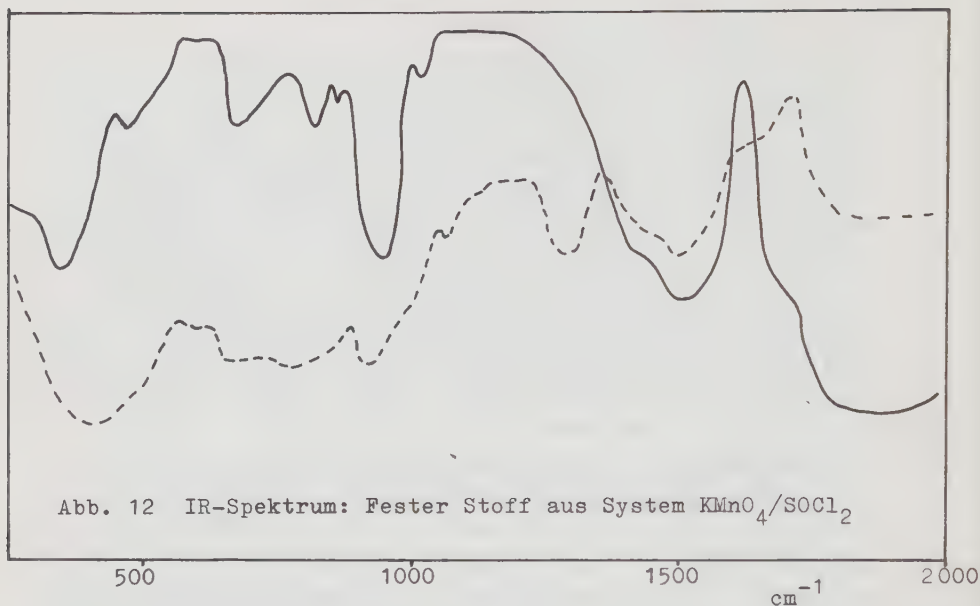


Abb. 12 IR-Spektrum: Fester Stoff aus System $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$

zurückzuführen waren.

Auch in diesem Falle verliefen die Versuche negativ, aus den grünen Lösungen des Systems $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ in Aceton einen einheitlichen Stoff zu isolieren.

13.) Versuche zur Herstellung eines festen MnO_2/HCl -Komplexes

Auch die grüne Lösung des Systems MnO_2/HCl wurde bei -50°C und 10^{-3} Torr der Destillation unterworfen. Es verblieb bei dieser Temperatur ein einheitlich aussehender, rotbrauner Rückstand, der jedoch beim Erwärmen bei -40°C zerfiel und grauweiß wurde. Da es in keinem Versuch gelang, ihn ohne Zersetzung auf Raumtemperatur zu bringen, wurden die Versuche aufgegeben.

IV. Absorptionsspektren von Mn(VII) -Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln

Diese Spektren wurden aufgenommen bei Untersuchungen des

7-wertigen Mangans vom Typ MnO_3X .

1.) Spektren von HMnO_4 (MnO_3OH) in Wasser

Die Übermangansäure HMnO_4 ist nur als verdünnte, wässrige Lösung bekannt.

Sie wurde hergestellt durch Zugabe einer berechneten Menge verd. Schwefelsäure zu einer Aufschlammung von $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ in Wasser. Das Absorptionsspektrum dieser HMnO_4 -Lösung wurde gemessen im Spektralphotometer Beckman DB.

Außerdem wurden Spektren von angesäuerten KMnO_4 -Lösungen und KMnO_4 -Lösungen, die über einen Kationenaustauscher (H^+ -Form) geschickt worden waren, gemessen.

Es zeigte sich, daß die Spektren aller eben beschriebenen Lösungen identisch waren mit dem Spektrum von KMnO_4 in H_2O . Wahrscheinlich ist die Säure HMnO_4 in Wasser völlig zum MnO_4^- -Ion dissoziiert.

Abbildung 13a (ausgezogene Kurve) zeigt das Absorptionsspektrum des MnO_4^- -Ions in Wasser.

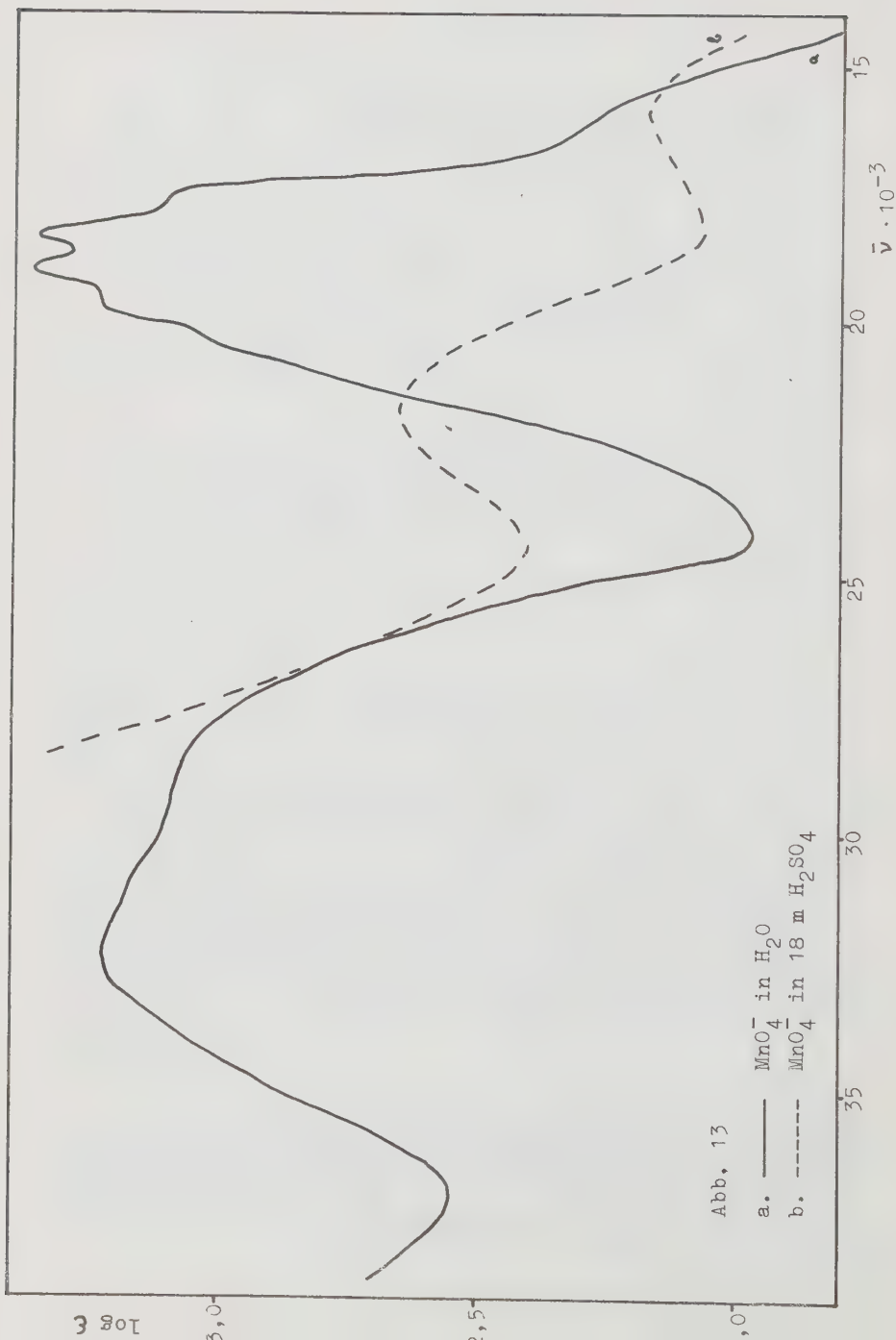
2.) Spektren von KMnO_4 in konz. Säuren

Die Lösung von KMnO_4 in 12n HCl ist nicht beständig. Sie zerfällt unter Entwicklung von Chlor und Bildung einer Manganverbindung niedrigerer Oxydationszahl (wahrscheinlich Mn^{3+} ; siehe Seite 23 dieser Arbeit).

Die Lösungen von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 , HClO_4 (70%) und in konz. CF_3COOH sind jedoch ziemlich beständig und enthalten das Mangan in der Oxydationsstufe +7, was durch vorsichtige Zugabe von Wasser und Wiedererscheinen der ursprünglichen Farbe des MnO_4^- -Ions bewiesen werden kann.

a.) KMnO_4 in 18 m H_2SO_4

KMnO_4 löst sich in 98 %iger H_2SO_4 mit grüner Farbe. Noch neuere Lehrbücher der anorganischen Chemie (8) schreiben diese Farbe der Bildung von Mn_2O_7 zu. In letzter Zeit wird die Bildung eines Ions MnO_3^+ (9) oder eine Verbindung $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$ diskutiert. (10)



Die Bestimmung des Absorptionsspektrums von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 wurde im Spektralphotometer Beckman DB vorgenommen. Abbildung 13b (gestrichelte Kurve) zeigt das Spektrum dieser Lösung.

Die Lösung besitzt außer einer breiten Schulter sehr hoher Intensität ($\epsilon \approx 6000$) bei etwa 300 m μ im sichtbaren Spektralbereich zwei Absorptionsbanden geringerer Intensität:

1. Bande: 460 m μ (21750 cm^{-1}) $\epsilon = 450$
2. Bande: 630 m μ (15870 cm^{-1}) $\epsilon = 150$

b.) KMnO_4 in HClO_4 (70%)

KMnO_4 löst sich in 70 %iger Perchlorsäure mit rotbrauner Farbe. Die klare Lösung enthält das Mangan in der Stufe +7; die vorsichtige Zugabe von Wasser unter Kühlung führt wieder zum Auftreten der violetten Farbe des MnO_4^- -Ions. Die rote Lösung ist allerdings nicht sehr stabil. Schon nach wenigen Stunden setzt Reduktion ein unter Eintrübung und späterem Abscheiden von MnO_2 -Flöckchen.

Das Spektrum der rotbraunen Lösung von KMnO_4 in HClO_4 wurde sofort nach der Herstellung im Spektralphotometer Beckman DB aufgenommen. Die Lösung besitzt im sichtbaren Spektralgebiet zwei Banden:

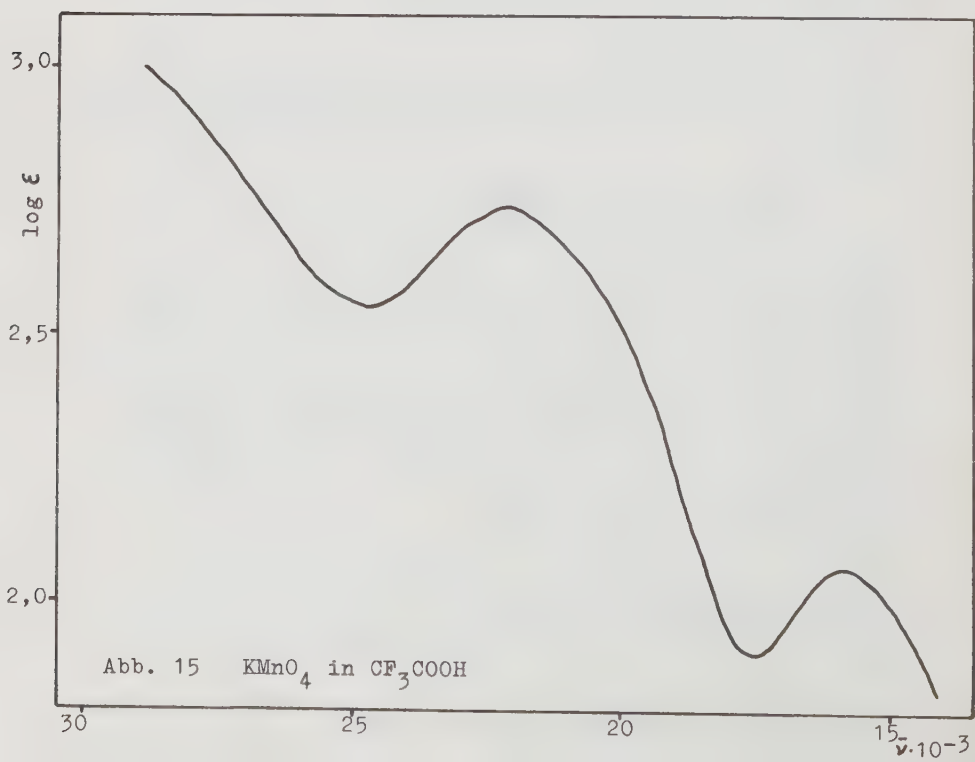
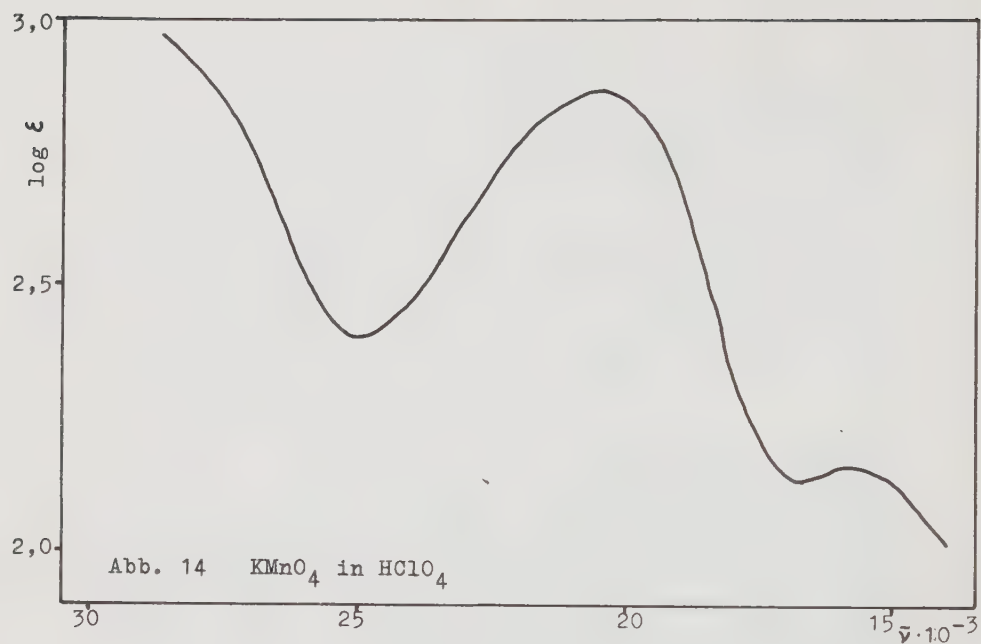
1. Bande: 490 m μ (20400 cm^{-1}) $\epsilon = 732$
2. Bande: 630 m μ (15870 cm^{-1}) $\epsilon = 144$

Nach kürzeren Wellenlängen nimmt die Extinktion der Lösung stark zu. Es konnte im ultravioletten Spektralbereich keine weitere Bande gefunden werden.

Abbildung 14 zeigt das Spektrum dieser Lösung. Es ähnelt in den Lagen und den Intensitäten der Banden der Lösung von KMnO_4 in 18 m H_2SO_4 . Die Bande höherer Intensität ist allerdings gegenüber diesem Spektrum um 30 m μ nach längeren Wellen verschoben (460m $\mu \rightarrow$ 490m μ).

c.) KMnO_4 in CF_3COOH

KMnO_4 löst sich in CF_3COOH (100%) mit grüner Farbe. Bei Zu-



gabe von Wasser zu dieser Lösung erscheint wieder die violette Farbe des MnO_4^- -Ions. Die Lösung enthält also das Mangan in der 7-wertigen Stufe. Die grüne Lösung von KMnO_4 in CF_3COOH ist allerdings nicht sehr beständig. Sie färbt sich durch langsame Reduktion des Mangans schon nach wenigen Stunden braun.

Eine Veröffentlichung "Inorganic Chemistry in CF_3COOH " (11) beschreibt Reaktionen von KMnO_4 in CF_3COOH . KMnO_4 soll in diesem Lösungsmittel ein schwächeres Oxydationsmittel sein als in Wasser. Bei der Reduktion soll sich vorwiegend das Mn(III) bilden, was zu einer rotbraunen Lösung führt.

Die grüne Lösung von KMnO_4 in Trifluoressigsäure wurde sofort nach Herstellung im Spektralphotometer Beckman DB gemessen. Das Absorptionsspektrum der Lösung zeigt im sichtbaren Spektralbereich zwei Maxima:

1. Bande: 453 m μ (22050 cm^{-1}) $\epsilon = 550$
2. Bande: 634 m μ (15790 cm^{-1}) $\epsilon = 120$

Im ultravioletten Spektralbereich nimmt die Absorption nach kürzeren Wellen stark zu; es konnte in diesem Gebiet keine weitere Bande gefunden werden.

Das Spektrum dieser grünen Lösung - Abbildung 15 - hat eine große Ähnlichkeit mit dem der Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 .

3.) Reduktionsversuche mit HCl in Lösung KMnO_4 in 18m H_2SO_4

Ähnlich wie bei den Reduktionsversuchen an den Lösungen von KMnO_4 in Aceton mit HCl sollte auch bei der grünen Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 eine Reduktion mit HCl vorgenommen werden. Der Vorgang soll kurz umschrieben werden mit System KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 .

a.) Absorptionsspektrum des Systems KMnO_4/HCl in 18m H_2SO_4

Leitet man in eine Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 trockenes HCl-Gas ein, so ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach einem schillernden grün-violett. Diese grünviolette

Lösung ist besonders bei großem HCl-Überschuß unbeständig und bleicht langsam aus.

Das Absorptionsspektrum dieser Lösung zeigt zwei Banden im sichtbaren Spektralbereich:

1. Bande: 490 mμ (20400 cm⁻¹) ε ≈ 1000

diese Bande besitzt eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur

2. Bande: 630 mμ (15870 cm⁻¹) ε ≈ 100

Die Bande des KMnO₄ in konz. H₂SO₄ bei 460 mμ (siehe Abb. 13b) hat sich unter Ausbildung einer Feinstruktur, die an das MnO₄⁻ in H₂O erinnert nach längeren Wellen verschoben.

Abbildung 16 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums des Systems KMnO₄/HCl in konz. H₂SO₄ im Bereich der intensiveren Bande mit Feinstruktur bei 490 mμ in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration:

Kurve 1: KMnO₄ in H₂SO₄

Kurve 2: KMnO₄ in H₂SO₄+HCl (c_{KMnO₄}=1,63·10⁻³m; c_{HCl}=7·10⁻³m)

Kurve 3: KMnO₄ in H₂SO₄+HCl (c_{KMnO₄}=1,63·10⁻³m; c_{HCl}=1,5·10⁻²m)

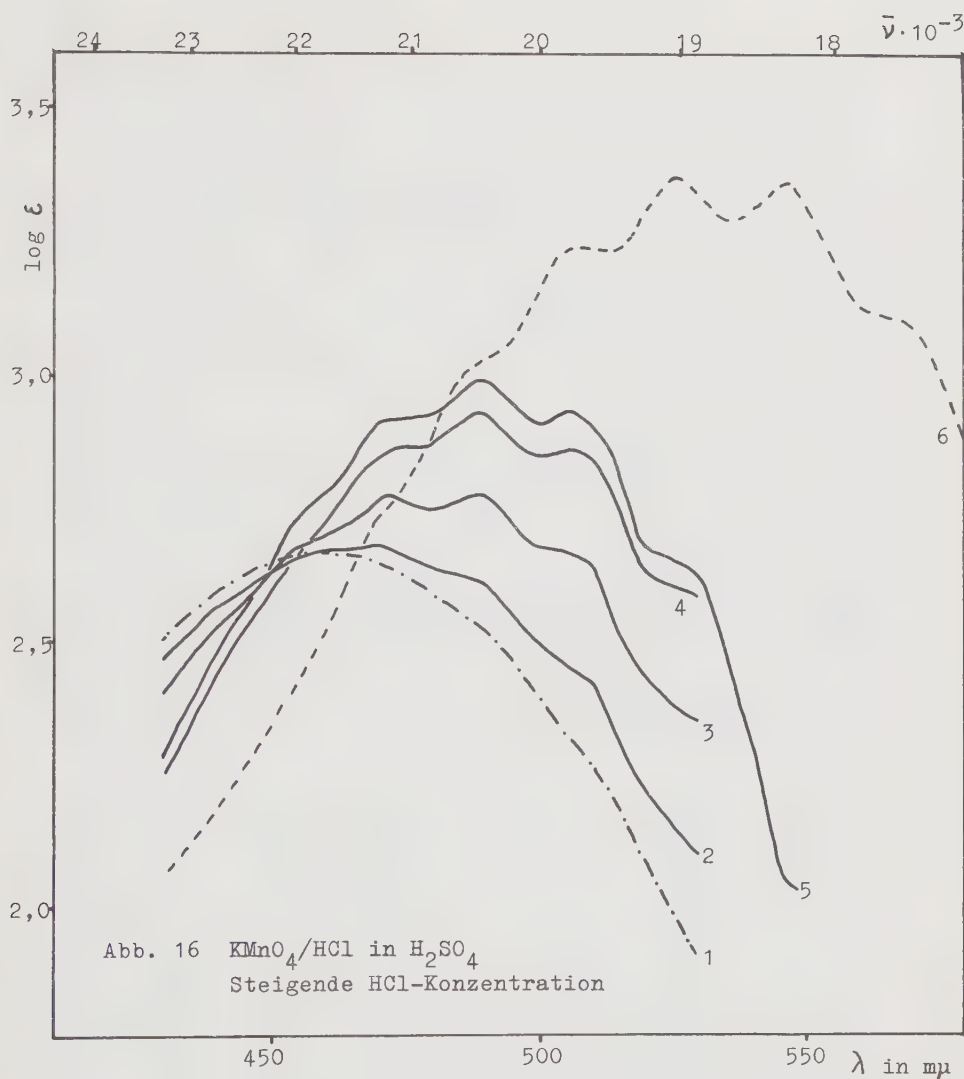
Kurve 4: KMnO₄ in H₂SO₄+HCl (c_{KMnO₄}=1,68·10⁻³m; c_{HCl}=3,1·10⁻²m)

Kurve 5: KMnO₄ in H₂SO₄+HCl (c_{KMnO₄}=1,40·10⁻³m; c_{HCl}=4,3·10⁻²m)

Kurve 6: KMnO₄ in H₂O

Die Spektren zeigen deutlich die Abhängigkeit der Intensität der neuen Bande bei 490 mμ von der HCl-Konzentration. Erhöht man die HCl-Konzentration weiter über einen Wert von etwa KMnO₄:HCl=1:30 hinaus, so erhöht sich die Intensität dieser Bande nicht mehr wesentlich; es überwiegt nun der Effekt der Ausbleichung der Lösung durch Reduktion.

Die eben beschriebenen Spektren wurden sofort nach Präparation der Lösungen im Spektralphotometer Beckman DB gemessen. In den frisch bereiteten Lösungen des Systems KMnO₄/HCl in H₂SO₄ liegt das Mangan noch 7-wertig vor, was durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser unter Kühlung (Auftreten der Farbe des MnO₄⁻-Ions) und photometrische Manganbestimmung bewiesen werden konnte.



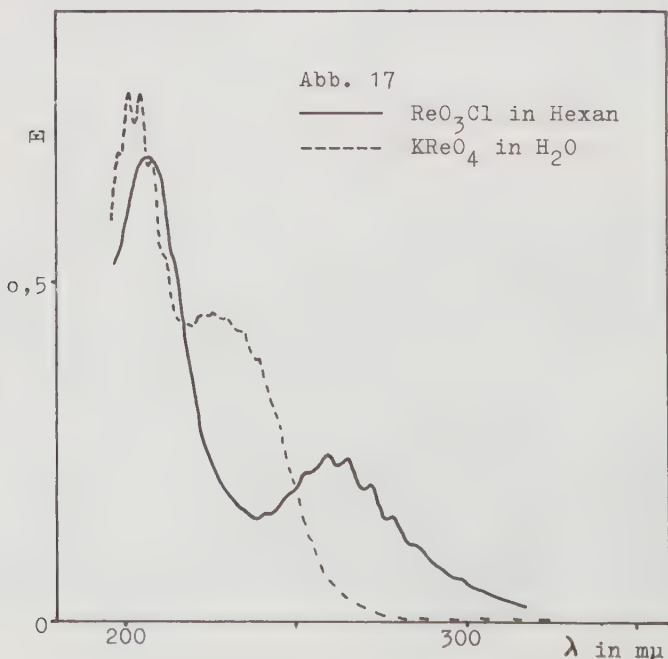
- Kurve 1: $\text{KMnO}_4 : \text{HCl} = 1 : 0$
 Kurve 2: $\text{KMnO}_4 : \text{HCl} = 1 : 4,3$
 Kurve 3: $\text{KMnO}_4 : \text{HCl} = 1 : 9,2$
 Kurve 4: $\text{KMnO}_4 : \text{HCl} = 1 : 18,5$
 Kurve 5: $\text{KMnO}_4 : \text{HCl} = 1 : 30,5$
 Kurve 6: KMnO_4 in H_2O

b.) Absorptionsspektrum des ReO_3Cl

R.H.Busey, Q.V.Larson (12) und G.L.Carlson (13) beschreiben die Darstellung der Verbindungen ReO_3Cl und TcO_3Cl durch Umsetzung der entsprechenden Tetroxoionen ReO_4^- und TcO_4^- in 18 m H_2SO_4 mit 12 m HCl . Die entstehenden Oxychloride MeO_3Cl lassen sich mit CCl_4 , CH_2Cl_2 und Hexan aus der Schwefelsäure ausschütteln. Die Spektren dieser Verbindungen ähneln den Spektren der entsprechenden Tetroxo-Anionen in Wasser, besonders im Hinblick auf die Feinstruktur der längerwelligen Bande (12 ; 13 ; 14).

Das ReO_3Cl wurde hergestellt durch Einleiten von HCl in eine Lösung von KReO_4 in konz. H_2SO_4 und Ausschütteln mit Hexan. Das Spektrum dieser Lösung wurde mit dem Spektralphotometer Beckman DB aufgenommen.

Abbildung 17 zeigt das Spektrum von ReO_3Cl in Hexan (ausgezogene Kurve) im Vergleich zum Spektrum des KReO_4 in Wasser (gestrichelte Kurve). Bei diesen Analogieversuchen tauchte zum ersten Male der Verdacht auf, daß es sich beim System



KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 um die Bildung von MnO_3Cl gehandelt haben könnte.

c.) Extraktionsversuche am System KMnO_4/HCl in 18m H_2SO_4

Analog der Darstellung von ReO_3Cl wurde nach kurzem Einleiten von HCl die nun grünviolette Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 mit Hexan bzw. Methylenchlorid durchgeschüttelt. Innerhalb weniger Sekunden entfärbte sich die saure Phase; auch die organische Phase war bis auf eine ganz schwache Braunfärbung ausgebleicht.

Hexan bzw. Methylenchlorid sind gegen die starke Oxydationswirkung des KMnO_4 nicht beständig. Das Mn(VII) wird vollständig reduziert.

Leitet man aber in die grüne Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 , die mit einigen ml CCl_4 überschichtet ist, HCl ein und schüttelt um, so ist die organische Phase tief violettgrün gefärbt. Die saure Phase ist farblos. Das vermutete MnO_3Cl läßt sich vollständig mit CCl_4 aus der konz. H_2SO_4 extrahieren.

Die violettgrüne, organische Lösungsmittelphase ist bei Raumtemperatur längere Zeit beständig, wenn sie über der konz. H_2SO_4 aufbewahrt wird. Nach etwa 20 Stunden hat sich allerdings an der Phasengrenzschicht etwas MnO_2 ausgeschieden. Schüttelt man das Gemisch um, so ist die organische Phase wieder völlig violettgrün und klar, die saure Phase aber blau gefärbt. Diese blauen Lösungen entstehen auch durch Reduktion von KMnO_4 beim Lösen in Oleum. H.C.Mishra und M.C.R.Symons (15) glauben, daß diese Lösungen einen Mn(IV) -Komplex enthalten.

Eigene Versuche zeigten, daß sich frisch gefälltes Manganoxhydroxydhydrat und, wenn auch sehr langsam, MnO_2 (Pyrolusit) ohne sichtbare Reaktion in konz. Schwefelsäure mit dieser blauen Farbe lösen.

V. Bestätigung der MnO_3Cl - Bildung

1.) Absorptionsspektrum des vermuteten MnO_3Cl

Das Absorptionsspektrum der organischen Lösungsmittelphase, entstanden durch Extraktion des Systems KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 mit CCl_4 , wurde sofort nach Herstellung im Spektralphotometer Beckman DB gemessen.

Abbildung 18 zeigt das gefundene Spektrum im Vergleich zum Spektrum des MnO_4^- -Ions in Wasser.

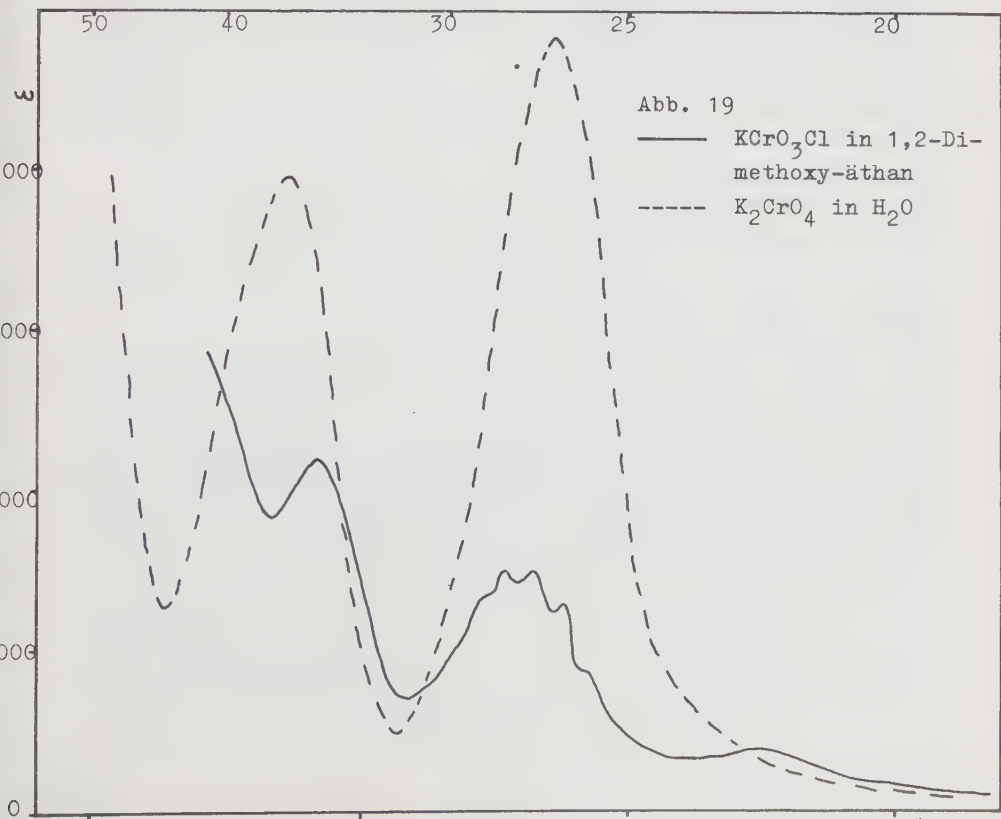
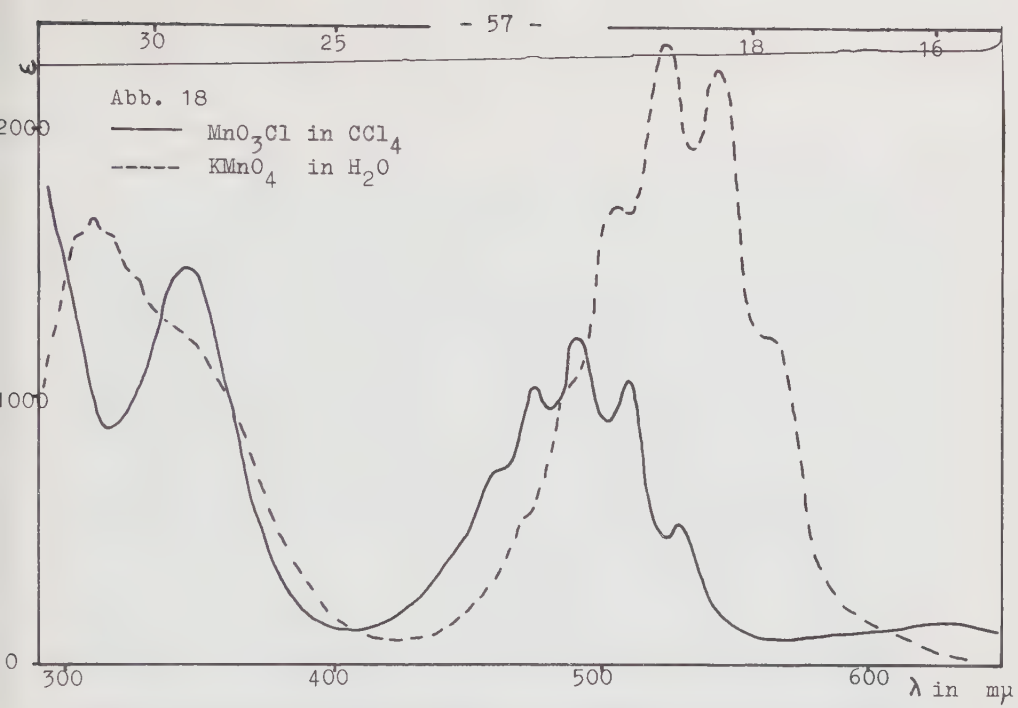
Es fällt sofort die Ähnlichkeit beider Spektren auf. Die zu untersuchende Verbindung besitzt drei Banden bei 345, 490 und 630 m μ , deren mittlere eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur aufweist. Gegenüber dem Tetroxoanion MnO_4^- sind die beiden Hauptbanden etwas verschoben; auch die Intensitäten haben sich etwas erniedrigt. Außerdem hat sich das Verhältnis der Intensitäten beider Hauptbanden im Vergleich zum KMnO_4 in Wasser umgekehrt. Bei diesem besitzt die Bande im sichtbaren Spektralbereich, beim vermuteten MnO_3Cl die kurzwellige Bande die höhere Intensität.

2.) Absorptionsspektrum des KCrO_3Cl

Aus Analogiegründen wurde auch das Spektrum der zum MnO_3Cl isoelektronischen Verbindung KCrO_3Cl bestimmt und mit der Tetroxoverbindung K_2CrO_4 verglichen.

Da sich KCrO_3Cl nicht in CCl_4 löst, wurde als Lösungsmittel das 1,2-Dimethoxy-äthan gewählt. KCrO_3Cl ist zwar auch in Aceton löslich, jedoch gestattete es die hohe Eigenabsorption des Acetons nicht, das Spektrum im Wellenlängenbereich unter 300 m μ aufzunehmen.

Abbildung 19 zeigt das Spektrum von KCrO_3Cl in 1,2 Dimethoxy-äthan im Vergleich zum K_2CrO_4 in Wasser. Überraschend ist die Ähnlichkeit der Veränderung der Spektren beim Übergang vom CrO_4^{--} zum CrO_3Cl^- im Vergleich zum Übergang vom MnO_4^- zum vermuteten MnO_3Cl .



3.) Herstellung des vermuteten MnO_3Cl

Nachdem es gelungen war, aus einer Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 nach kurzem Einleiten von HCl das vermutete MnO_3Cl mit CCl_4 zu extrahieren, wurde nun der Versuch unternommen, den gesuchten Stoff rein darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die violettgrüne organische Lösungsmittelphase bei -25°C und 10^{-3} Torr einer Tieftemperaturdestillation unterworfen. Dabei zeigte es sich, daß sowohl das CCl_4 als auch der gesuchte Stoff flüchtig waren und sich in der hinter das Reaktionsgefäß geschalteten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle abschieden. Die Flüchtigkeit der gesuchten Verbindung zeigte nun den Weg zu ihrer Reindarstellung.

In die grüne Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 wurde bei -10°C einige Sekunden HCl eingeleitet, bis diese eine tief violettgrüne Färbung angenommen hatte. Das Gefäß mit dieser Lösung wurde an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Hinter dem Reaktionsgefäß befand sich eine, mit einem Hahn verschließbare und abnehmbare Kühlfalle, die mit CO_2 /Methanol auf -70°C gekühlt wurde. Bei 10^{-3} Torr kondensierte sich in dieser Kühlfalle ein grünvioletttes Gas zu einer violettgrünen Flüssigkeit. Nach einiger Zeit wurde diese Kühlfalle auf -30°C gebracht, um eventuell mitausgefrorenes Chlor zu entfernen. Nach Abpumpen der vermuteten, flüchtigen Manganverbindung hatte die Lösung im Reaktionsgefäß wieder die grüne Farbe der Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 angenommen.

Ein Blindversuch, aus einer Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 ohne Zugabe von HCl ein grünvioletttes Gas (eventuell Mn_2O_7) abzudestillieren, verlief negativ.

Die Kühlfalle mit dem kondensierten, vermutlichen MnO_3Cl wurde unter Beibehaltung der Kühlung und des Vakuums nach Schließen des Hahnes und Belüften der übrigen Apparatur von dieser abgenommen und der Inhalt untersucht.

4.) Analyse

Die zu untersuchende Verbindung wurde hergestellt wie im

letzten Abschnitt beschrieben.

Durch Differenzwägung wurde, nachdem sich die Kühlfalle auf Raumtemperatur erwärmt hatte, die zur Analyse nötige Gewichtsmenge der violettgrünen Flüssigkeit bestimmt. Bei dieser Prozedur verdampfte ein großer Teil der Flüssigkeit und erfüllte das verschlossene Gefäß mit einem intensiv farbigen, grün-violetten Dampf, der sich nach der Wägung durch Abkühlung wieder kondensieren ließ. In den offenen, oberen Teil der Falle über dem Hahn wurde nun eine Lösung von 5% Ascorbinsäure in 2n HNO_3 gegeben und durch kurzes Öffnen dieses Hahns die Hauptmenge dieser Lösung nach unten zu der zu analysierenden Substanz gesaugt. Die Lösung in der Kühlfalle färbte sich sofort violett, der Farbe des MnO_4^- -Ions in Wasser. Nach wenigen Minuten setzte die Reduktion durch die Ascorbinsäure ein; die Lösung wurde erst rot, gelbbraun und schließlich farblos und klar. Die verschlossene Falle wurde gut durchgeschüttelt, um alle Produkte in der Salpetersäure zu lösen. Der Inhalt der Falle wurde nun auf Mangan und Chlorid untersucht. Das Mangan wurde komplexometrisch, das Chlorid argentometrisch mit potentiometrischer Endpunktsanzeige bestimmt.

	gefunden	theoretisch für MnO_3Cl
Mn:	41,6 %	39,7 %
Cl^-	26,0 %	25,6 %
O :	32,4 %	34,7 %

Gefundenes Verhältnis Mn : Cl = 1 : 0,98

Der Sauerstoffwert ergab sich als Rest zu 100 %.

Die angegebenen Analysenwerte sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen; die Werte der Einzelbestimmungen schwankten um ± 1 %.

Da beim vermuteten MnO_3Cl wie auch beim Mn_2O_7 die Gefahr einer Explosion nicht auszuschließen war, wurde nie mit großen Substanzmengen gearbeitet.

Die Einwaagen für eine Analyse betrugen jeweils zwischen 20 und 30 mg Substanz.

5.) Eigenschaften

Die Analysenergebnisse und der Vergleich des Absorptionsspektrums mit dem des CrO_3Cl^- dürften die Bildung des MnO_3Cl beweisen.

MnO_3Cl ist bei Raumtemperatur unter seinem eigenen Dampfdruck ein sehr instabiles, grünviolettes Gas. Schon nach kurzer Zeit erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von MnO_2 , wobei dieses die Zersetzung autokatalytisch noch beschleunigt. Das MnO_2 bildet einen Spiegel an der Glaswand des Aufbewahrungsgefäßes. Das Gas ist sehr reaktionsfähig; sogar Hahnfett, besonders aber Silikonfett, das mit MnO_3Cl eine plastische, gummiartige Masse bildet, wird angegriffen. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit und Aggressivität konnten auch Dampfdruckmessungen und Siedepunktsbestimmung nicht ausgeführt werden.

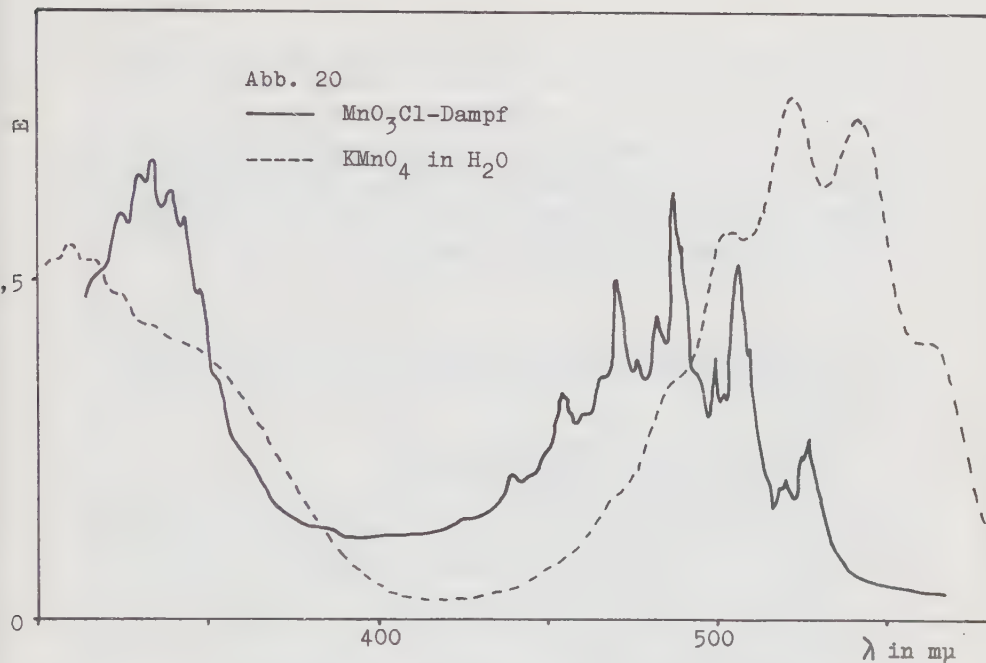
Bei -30°C stellt MnO_3Cl eine tiefdunkle, violettgrüne Flüssigkeit dar; bei dieser Temperatur ist der Stoff einige Tage stabil. In wässriger Lösung hydrolysiert MnO_3Cl sofort zum MnO_4^- -Ion, was durch das Absorptionsspektrum bestätigt werden konnte.

6.) Spektrum des Dampfes

Das MnO_3Cl wurde hergestellt wie schon auf Seite 58 beschrieben und in einer Kühlfalle kondensiert.

Die Kühlfalle, die durch einen Glashahn verschlossen war, wurde sodann von der Vakuumapparatur abgenommen. Der bei Raumtemperatur verdampfte Inhalt erfüllte das Gefäß mit einem grünvioletten Gas.

Der untere Teil der Kühlfalle, der in einem dünnen Röhrchen endete, wurde direkt in den Lichtweg des automatisch registrierenden Spektralphotometers Beckman DB gebracht und dort auf maximale Durchlässigkeit einjustiert. Das Spektrum des Dampfes wurde zwischen 650 und 320 m μ gegen Luft aufgenommen. Um die Reflexionsverluste an den gekrümmten Glasflächen zu korrigieren, wurde dann auf gleiche Weise die leere, evakuierte Kühlfalle gegen Luft gemessen. Die gefundenen Extinktions-



werte dieser Messung wurden von den Werten für das Absorptionsspektrum des Dampfes subtrahiert.

Abbildung 20 zeigt das so korrigierte Spektrum des MnO_3Cl -Dampfes (ausgezogene Kurve) und im Vergleich dazu das Spektrum von KMnO_4 in Wasser (gestrichelte Kurve).

Das Spektrum des MnO_3Cl -Dampfes ist identisch mit dem Spektrum von MnO_3Cl in CCl_4 ; lediglich die Schwingungsfeinstruktur ist bei dem Spektrum des Dampfes stärker ausgeprägt.

7.) Versuche zur Ionenwanderung

Das System KMnO_4/HCl in konz. Schwefelsäure, bei dem es sich nach den bisherigen Untersuchungen um die Lösung von MnO_3Cl in konz. H_2SO_4 handelt, wurde im doppelten U-Rohr durch Elektrolyse auf Ionenwanderung untersucht.

Die violettgrüne Lösung des Systems KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 befand sich in der mittleren Kammer des doppelten U-Rohres. Die beiden äußeren Schenkel, in welche die Platin-Elektroden

tauchten und die mit konz. H_2SO_4 gefüllt waren, wurden durch zwei G_3 -Glasfritten von der mittleren Kammer getrennt. Die gesamte Apparatur wurde auf 0°C gekühlt.

Während einer Elektrolysezeit von mehreren Stunden wanderte die zu untersuchende violettgrüne Lösung durch keine der beiden Glasfritten. Diese Beobachtung steht mit der Bildung von nicht dissoziiertem MnO_3Cl in Einklang.

VI. Versuche zur Herstellung anderer Verbindungen vom Typ MnO_3X

1.) Versuche zur Herstellung des MnO_3Br

Die Versuche wurden ausgeführt wie bei Herstellung des MnO_3Cl . Zu einer Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 wurde etwas HBr (in Form einiger KBr -Körnchen) gegeben. Die Lösung färbte sich für einige Sekunden dunkler, begann dann aber sofort auszubleichen. Weder durch direkte Messung der schwefelsauren Lösung im Spektralphotometer noch nach Ausschütteln mit CCl_4 konnte MnO_3Br photometrisch nachgewiesen werden. Wenn diese Verbindung kurzzeitig entstanden sein sollte, so war sie selbst bei einer Präparation bei -30°C schon zu instabil, um identifiziert werden zu können.

2.) Versuche zur Herstellung des MnO_3OCH_3

Monosubstituierte Chromationen der Form CrO_3OR^- wurden von U.Kläning und M.C.R.Symons (16) beschrieben. Vom MnO_4^- -Ion existieren noch keine derartigen Derivate.

a.) Methylierungsversuche am MnO_3OH mit Diazomethan

Die Versuche verliefen negativ, da die Übermangansäure in wässriger Lösung, hergestellt durch Umsetzung von KMnO_4 mit Kationenaustauscher (H^+ -Form) oder aus $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ durch Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure, nicht in Form einer schwach sauer reagierenden Hydroxyverbindung MnO_3OH sondern völlig dissoziiert als MnO_4^- -Anion vorliegt.

b. Methylierungsversuche am KMnO_4 mit Dimethylsulfat

Die Versuche wurden ausgeführt wie bei der Methylierung organischer Substanzen in alkalischer Lösung.

Die Versuche verliefen negativ. Es zeigte sich die bekannte Instabilität einer alkalischen Permanganatlösung. Beim Schütteln mit Dimethylsulfat setzte sofort die Reduktion ein, die hier besonders deutlich alle Stufen der Reduktion in alkalischem Medium durchlief.

Zuerst war eine Blaufärbung der Lösung zu beobachten (Bildung von Hypomanganat: MnO_4^{--}); dann wurde die Lösung leuchtend grün (Bildung von Manganat: $\text{MnO}_4^{--} + \text{MnO}_4^- = 2\text{MnO}_4^{--}$. Das Manganat wurde durch Aufnahme des Absorptionsspektrums bestätigt); nach etwa 10 Minuten färbte sich die Lösung gelbbraun und wurde trübe. Nach längerem Stehen begann die Abscheidung von Mangan-Oxydhydrat.

C. Diskussion

1.) In Teil B II dieser Arbeit werden die schon zum Teil in der Diplomarbeit (4) behandelten Systeme von KMnO_4 und HCl (bzw. verschiedenen Chloriden) in Aceton durch Aufnahme der Absorptionsspektren in einer Temperierküvette bei -25°C untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 (Seite 25) kurz zusammengestellt.

Die Systeme KMnO_4/HCl , $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$, $\text{KMnO}_4/\text{TiCl}_4$, $\text{KMnO}_4/\text{AsCl}_3$, $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ und MnO_2/HCl in Aceton ergeben leuchtend grüne Lösungen, deren Absorptionsspektren in bezug auf die Lagen und Intensitäten ihrer Banden praktisch identisch sind.

Diese grünen Lösungen zeigen eine Absorptionsbande sehr hoher Intensität ($\epsilon=2000$) bei $415\text{ m}\mu$ und eine zweite Bande schwächerer Intensität ($\epsilon=710$) bei $575\text{ m}\mu$. Eine weitere Bande sehr hoher Intensität ($\epsilon=2800$) im ultravioletten Spektralbereich bei $320\text{ m}\mu$ gilt wegen der hohen Eigenabsorption des Acetons in diesem Gebiet als unsicher.

Schon während der Diplomarbeit tauchte der Verdacht auf, daß in den grünen Lösungen der oben genannten Systeme ein Mn(III) -Komplex vorliegen könnte. Cl.Furlani und A.Ciani (7) stellten die Spektren verschiedener Mn(III) -Komplexe zusammen. Die beschriebenen Mn(III) -Komplexe, die bis auf den Mn(III) -Triäthanolamin-Komplex alle von oktaedrischer oder quasi-oktaedrischer Struktur sind, besitzen im sichtbaren Spektralbereich eine Hauptabsorptionsbande zwischen 450 und $500\text{ m}\mu$; nach längeren Wellen hin findet sich meist eine zweite Bande geringerer Intensität. Die Intensitäten der Banden dieser oktaedrischen Mn(III) -Komplexe sind etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die Intensitäten der hier untersuchten grünen Lösungen.

Das Vorliegen eines Mn(III) -Komplexes in diesen Lösungen hat sich bei weiteren Untersuchungen (Teil B III dieser Arbeit) bestätigt; möglicherweise liegt dieser Komplex in 4er-Koordination vor. Für 3-wertiges Mangan mit seinen vier

d-Elektronen würde bei einer solchen Koordination keine rein tetraedrische Struktur resultieren. Der Jahn-Teller-Effekt bedingt bei einem d^4 -Ion eine Verzerrung des Tetraeders, das heißt, eine Symmetrierniedrigung. Vielleicht ist diese Erniedrigung der Symmetrie auch verantwortlich für das Auftreten der schwächeren Bande bei 575 m μ . Ebenso könnte diese zur Erklärung der hohen Intensitäten der beiden Banden beitragen, da jetzt, im Gegensatz zu einem rein oktaedrischen Mn (III)-Komplex, verschiedene Übergänge nicht mehr verboten sind.

Überraschend ist die Tatsache, daß die grünen Lösungen aller oben beschriebenen Systeme das gleiche Absorptionsspektrum besitzen. Es dürfte sich dabei um die Bildung des gleichen Mn (III)-Chlorokomplexes handeln. Im Aceton noch vorhandene Spuren von Wasser machen aus den entsprechenden Chloriden durch Hydrolyse Chlorwasserstoff frei. Dieser reagiert mit dem $KMnO_4$ unter Reduktion zu einem Mn(III)-Komplex, wobei erneut Wasser entsteht, das seinerseits zur Hydrolyse führt. Außerdem hat sich gezeigt, daß alle oben beschriebenen Chloride bzw. deren Reaktionsprodukte die Kondensation von Aceton zu Mesityloxyd und Phoron begünstigen, wobei wiederum H_2O gebildet wird.

Zu dieser Annahme über den Reaktionsablauf bei Bildung der grünen Lösungen paßt allerdings nicht die Tatsache, daß die Reaktion von $SnCl_2$ und $SnCl_4$ mit $KMnO_4$ in Aceton zu den auf Seite 21 beschriebenen teebraunen Lösungen führt. Diese teebraunen Lösungen, in denen nach B. Jezowska-Trzebiatowska (3) ein Mn(III)-Aceton-Komplex vorliegen soll, wurden nicht weiter untersucht.

Die weiteren Versuche zur Isolierung des Mn(III)-Chlorokomplexes wurden an den grünen Lösungen des Systems $KMnO_4/HCl$ vorgenommen.

Beim Lösen von $KMnO_4$ in wässriger 12 m HCl entsteht unter Reduktion des Mangans und Entwicklung von Chlor nach J.A. Ibers und N. Davidson (5) ein nicht näher bezeichneter Mn(III)-Chlorokomplex. Das Absorptionsspektrum dieser braungrünen Lösung ähnelt sehr dem Absorptionsspektrum des Systems $KMnO_4/HCl$

in Aceton (siehe Abb. 6). Die beiden Banden im sichtbaren Spektralbereich sind lediglich um etwa 15 - 20 m μ nach kürzeren Wellen verschoben.

2.) Es gelang, aus der grünen Lösung des Systems KMnO_4/HCl in Aceton durch Abpumpen des Lösungsmittels und des überschüssigen Reduktionsmittels bei -50°C und 10^{-3} Torr einen rotbraunen, einheitlich aussehenden, festen Stoff zu isolieren.

Die Eigenschaften und die Analysen dieses Stoffes weisen auf einen Mn(III)-Chlorokomplex der Zusammensetzung $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hin, der bei Raumtemperatur langsam unter Abgabe von Chlor in einen grau-weißen Körper zerfällt.

Es ist nicht ganz sicher, ob die beiden Wassermoleküle in diesem Mn(III)-Chlorokomplex wirklich als Kristallwasser gebunden sind; die Schwierigkeit jedoch, das Wasser im Hochvakuum selbst bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Stunden abzupumpen und das aufgenommene IR-Spektrum (Abb. 8a) sprechen dafür.

Ein weiteres Indiz bietet die verschiedene Farbigkeit des festen Komplexes und seiner Lösung in Aceton. Das Reflexionsspektrum dieses Komplexes (Abb. 10) stimmt eher mit dem für einen oktaedrischen bzw. quasi-oktaedrischen Komplex zu erwartenden Spektrum überein, während das Absorptionsspektrum seiner Lösung in Aceton eine verzerrte tetraedrische Struktur wahrscheinlich macht. Leider bringt auch ein Röntgenaufnahme hier keine Entscheidung. Da keine Einkristalle zur röntgenographischen Untersuchung zur Verfügung standen, konnten nur Pulveraufnahmen gemacht werden. Die Vielzahl der zum Teil sehr schwachen Reflexe (Abb. 7a) lassen eine Indizierung nicht zu.

Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen eines Komplexes der Form $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liefert seine Zersetzung in der Thermowaage (Abb. 9) und die Stoffbilanz der entstehenden Produkte. Der rotbraune Komplex zersetzt sich in der Thermowaage zwischen 70° und 180°C in einer Stufe unter Abgabe von Chlor. Die entwickelte Chlormenge deutet auf den Verlust eines Oxydations-

äquivalents des Mangans hin, also auf die Reduktion Mn(III) zu Mn(II).

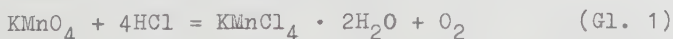
Die Eigenschaften und die Analyse des grau-weißen Zersetzungsproduktes aus der Thermowaage zeigen, daß dieses im wesentlichen aus einer Mischung von KCl und MnCl_2 besteht. Nur etwa 1 % des Mangans liegt als MnO_2 vor. Die röntgenographische Untersuchung dieses Produktes durch Pulveraufnahmen (Abb. 7c) und ein Vergleich mit den Reflexen von KCl (Abb. 7d) läßt statt einer Mischung von KCl und MnCl_2 einen Komplex KMnCl_3 vermuten.

Magnetische Messungen am $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergeben ein effektives, magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff.}} = 5,16$ (B.M.). Für einen Mn(III)-Komplex, 4 d-Elektronen, vom High-spin-Typ liegen die experimentellen Werte des effektiven, magnetischen Moments bei Annahme von reinem Spinmagnetismus zwischen 4,9 und 5,0, für eine Mn(II)-Verbindung bei 5,9 (B.M.). Der gefundene Wert von $\mu_{\text{eff.}} = 5,16$ (B.M.) stimmt gut mit dem für einen Mn(III)-Komplex geforderten Wert überein, wenn man die leichte Zersetzlichkeit der untersuchten Substanz unter Reduktion zu einer Mn(II)-Verbindung berücksichtigt.

Auch die glatte Überführung des Mn(III)-Chlorokomplexes in Mn(III)-Acetylacetonat und in einen Mn(III)-Triäthanolamin-komplex (7) ist ein weiterer Beweis seiner Existenz.

Wichtiger als die genaue Struktur des Mn(III)-Chlorokomplexes erscheint allerdings der Umstand und die Art und Weise seiner Bildung. Interessant ist besonders die Tatsache, daß weder beim Einleiten von HCl in eine Lösung von KMnO_4 in Aceton noch bei der Herstellung des festen, rotbraunen Komplexes durch Abpumpen des Acetons im Vakuum in diesem Aceton jemals Chlor nachgewiesen werden konnte.

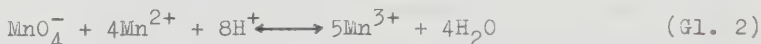
Diese Tatsache und das Analysenergebnis des entstandenen Mn(III)-Chlorokomplexes ermöglichen es, folgende Gleichung für die Reaktion in Aceton aufzustellen:



Diese Gleichung ist allerdings als Bruttoreaktionsgleichung zu betrachten und sagt noch nichts über die wirklichen Reak-

tionsschritte aus.

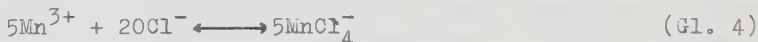
Die Mn(III)-Ionen könnten nach der Guyard-Reaktion (17; 18; 19; 20) auf folgende Weise entstanden sein:



Die für die Guyard-Reaktion nötigen Mn(II)-Ionen sind bei Gegenwart von Protonen, wenn auch in sehr geringer Konzentration, immer anwesend (21):



Die entstandenen Mn(III)-Ionen reagieren dann mit den Chloridionen:



Wenn man annimmt, daß in Aceton das Komplexanion MnCl_4^- besonders beständig ist, das heißt, das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Komplexbildung läge, so würden nacheinander die Reaktionen der Gleichungen 3, 2 und 4 ablaufen und zusammen die Bruttoreaktion

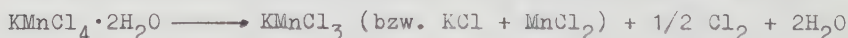


ergeben, was identisch ist mit der Reaktion Gleichung 1.

Schon H. Bassett und J. Sanderson (22) machen für die Oxydation von Chloridionen durch Kaliumpermanganat die Mn^{3+} -Ionen verantwortlich, die durch die Guyard-Reaktion erzeugt werden:



Der Komplex $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zerfällt in der Thermowaage nach:



Die Versuche, aus der grünen Lösung des Systems MnO_2/HCl in Aceton einen festen Stoff zu gewinnen, mißlangen. Zwar blieb bei -50°C auch hier ein rotbrauner Rückstand; dieser zerfiel aber bereits bei etwa -40°C . Es kann angenommen werden, daß in den grünen Lösungen der Systeme MnO_2/HCl und KMnO_4/HCl in Aceton das gleiche komplexe Anion MnCl_4^- vorliegt. Dem rotbraunen Körper, der beim System MnO_2/HCl nach dem Abpumpen

des Acetons im Vakuum zurückbleibt, fehlt zur Stabilisierung das Kation. Dieser rotbraune Rückstand war wahrscheinlich MnCl_3 . Nach P.J.Durant, B.Durant (36) und A.Chretien, G.Varga (37) ist MnCl_3 bei Raumtemperatur nicht stabil. Es zerfällt zwischen -40° und -35°C unter Abgabe von Cl_2 zu MnCl_2 . Es wurde versucht, bei der Herstellung eines festen Komplexes aus dem System MnO_2/HCl in Aceton durch Zugabe von KCl eine Stabilisierung zu erreichen. Diese Versuche verliefen jedoch nicht eindeutig. Zwar konnte nun ein Teil des rotbraunen Rückstands beim Erwärmen auf Zimmertemperatur unzersetzt erhalten werden, das so entstandene Produkt war jedoch nicht ganz einheitlich.

Auch aus den grünen Lösungen der Systeme $\text{KMnO}_4/\text{PCl}_3$ und $\text{KMnO}_4/\text{SOCl}_2$ in Aceton wurden nach dem Abpumpen des Lösungsmittels im Vakuum keine einheitlichen Stoffe erhalten. Es zeigte sich, daß überschüssiges Reduktionsmittel und dessen Reaktionsprodukte mit dem bei der Reduktion von KMnO_4 entstehenden Wasser nicht vollständig zu entfernen waren. Außerdem konnte nachgewiesen werden, daß bei diesen Systemen das Aceton durch Kondensation zu Mesityloxyd und Phoron stark zersetzt wurde.

3.) Die Spektren der grünen Lösungen von KMnO_4 in 18n H_2SO_4 , in konz. CF_3COOH sowie die der rotbraunen Lösungen von KMnO_4 in 70%iger HClO_4 wurden aufgenommen bei der Suche nach Verbindungen des Mn(VII) vom Typ MnO_3X .

Verbindungen dieser Art vom Chrom (16), Rhenium (12; 13) und Technetium (12; 13) sind schon länger bekannt. Vom Mangan kennt man mit Sicherheit bisher nur die Verbindung MnO_3F (23). Diese stellt bei Raumtemperatur ein äußerst reaktionsfähiges, grünes Gas dar. Da diese Verbindung Glas sehr stark angreift, sind keine Absorptionsspektren bekannt. Die Permangansäure ist nur in verdünnter, wässriger Lösung stabil. Sie liegt darin jedoch nicht in der Form MnO_3OH vor, sondern ist vollständig dissoziiert in H^+ und MnO_4^- , wie das Absorptionsspektrum zeigt.

In den grünen Lösungen von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 vermutete

man früher (8) eine Lösung von Mn_2O_7 . Neuerdings diskutiert D.J.Royer (9) das Vorliegen des Permanganylkations MnO_3^+ . Wahrscheinlicher ist jedoch nach H.C.Mishra und M.C.R.Symons (15) die Bildung von $\text{MnO}_3\text{OSO}_3\text{H}$.

Abbildung 13b zeigt das Spektrum der Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 . Diesem sehr ähnlich ist das Spektrum der grünen Lösung von KMnO_4 in CF_3COOH (Abb. 15). G.S.Fujioka und G.H. Cady (11) führten Reaktionen des KMnO_4 in Trifluoressigsäure mit verschiedenen Reduktionsmitteln durch, ohne jedoch zu untersuchen, wie das KMnO_4 in diesen Lösungen vorliegt. Das Mangan besitzt darin noch die Oxydationszahl +7.

Die Ähnlichkeit der Spektren von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 und in CF_3COOH ist möglicherweise auf die Bildung einer ähnlichen, nicht näher bezeichneten Anlagerungsverbindung MnO_3X zurückzuführen.

Abbildung 14 zeigt das Spektrum der Lösung von KMnO_4 in 70%-iger HClO_4 . Auch hier ergibt sich eine gewisse Ähnlichkeit zu der Lösung KMnO_4 in H_2SO_4 . Die zweite Bande besitzt jedoch eine etwas höhere Intensität und liegt bei 490 m μ , ist also um etwa 30 m μ nach längeren Wellen verschoben. Dieses Spektrum stimmt mit dem von M.C.R.Symons et al. (15; 24) für eine Verbindung MnO_3OH geforderten Spektrum überein.

4.) Bei Reduktionsversuchen mit HCl an der grünen Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 zeigte es sich, daß bei nicht zu großem HCl -Überschuß das Mangan nach der Reaktion trotz Veränderung der Farbe der Lösung von grün nach violettgrün noch als Mn(VII) vorlag. Abbildung 16 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums dieser violettgrünen Lösung in konz. H_2SO_4 im Vergleich zur KMnO_4 -Bande in Wasser bei 535 m μ . Besonders auffällig ist die Schwingungsfeinstruktur der Bande der violettgrünen Lösung bei 490 m μ . Vergleiche mit den Spektren von ReO_3Cl und ReO_4^- (Abb. 17) und CrO_3Cl^- und CrO_4^{--} (Abb. 19) führten zu dem Verdacht, daß sich in den grünen Lösungen des Systems KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 die Verbindung MnO_3Cl gebildet hatte. Abbildung 18 zeigt das Spektrum dieser vermuteten Verbin-

dung in CCl_4 im Vergleich zu dem Spektrum von KMnO_4 in H_2O . Die Herstellung einer violettgrünen Flüssigkeit aus der Lösung des Systems KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 durch Tieftemperaturdestillation zwischen 0° und -70°C bei 10^{-3} Torr und die Analyse dieses Stoffes brachte die Gewißheit der Bildung des MnO_3Cl . Eigenschaften und weitere Untersuchungen dieser Verbindung sind in Teil B V dieser Arbeit (Seite 60 ff) beschrieben.

Abbildung 20 zeigt das Spektrum des MnO_3Cl -Dampfes. Lage und Intensitäten der Absorptionsbanden dieser Verbindung (gemessen in CCl_4 ; siehe Abb. 18) stimmen mit den beim Übergang von der Symmetrie T_d (MnO_4^-) nach C_{3v} (MnO_3X) zu erwartenden Werten überein (15; 24).

Diese Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß in den Lösungen von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 , KMnO_4 in HClO_4 (70%) und KMnO_4 in CF_3COOH , in denen das Mangan noch die Oxydationszahl +7 besitzt, dieses in Form einer Verbindung MnO_3X vorliegt. In konz. Schwefelsäure dürfte dies $\text{MnO}_3\text{OSO}_3\text{H}$ sein, in HClO_4 (70%) könnte es sich um eine Protonisierung zum MnO_3OH handeln, für die wenig beständige Lösung von KMnO_4 in CF_3COOH läßt sich über die Form einer solchen Anlagerung kaum eine Aussage machen.

Versuche, weitere Verbindungen des Typs MnO_3X , nämlich MnO_3Br und MnO_3OCH_3 , nachzuweisen, verliefen negativ.

D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden "grüne Lösungen" untersucht, die entstehen, wenn man bei -50°C in Aceton KMnO_4 mit HCl oder Säurechloriden (z.B. PCl_3 , TiCl_4 , SOCl_2 usw.) reagieren läßt. Obwohl in diesen Lösungen das Mangan in niedriger Wertigkeitsstufe vorliegt, das KMnO_4 also reduziert wird, kann bei diesen Reduktionen kein Cl_2 nachgewiesen werden. Diese Lösungen besitzen alle das gleiche Absorptionsspektrum. Wahrscheinlich liegt bei all diesen Systemen die gleiche Verbindung vor. Spuren von Wasser, die sich aus dem Aceton nie ganz entfernen lassen, machen aus den Säurechloriden HCl frei, das nun mit dem KMnO_4 reagiert, wobei wieder Wasser gebildet wird.

Aus der grünen Lösung des Systems KMnO_4/HCl in Aceton kann durch Abpumpen des Lösungs- und überschüssigen Reduktionsmittels bei -50°C und 10^{-3} Torr ein rotbrauner Stoff isoliert werden, dem nach der Analyse und anderen Untersuchungen die Formel $\text{KMnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Aus dem KMnO_4 entsteht also durch Reaktion mit HCl in Aceton bei tiefen Temperaturen ein Mn(III) -Chlorokomplex ohne gleichzeitige Entwicklung von Cl_2 . Erst beim Zerfall dieses Komplexes bei Raumtemperatur, schneller noch beim Erhitzen, wird Chlor entsprechend einem Oxydationsäquivalent entwickelt.

Für die Entstehung dieses Komplexes wird ein Mechanismus diskutiert.

Auf der Suche nach Anlagerungsverbindungen an das MnO_4^- -Ion der Form MnO_3X werden die Lösungen von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 , HClO_4 (70%) und in CF_3COOH untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen sind sich alle ähnlich und erfüllen die Erwartungen für einen Übergang von der Symmetrie T_d (MnO_4^-) nach C_{3v} (MnO_3X).

In der Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 werden Reduktionsversuche mit HCl bei 0°C vorgenommen. Es zeigt sich, daß bei nicht zu großem Reduktionsmittelüberschuß die Mn(VII) -Stufe nur äußerst langsam reduziert wird. Aus der Lösung dieses

Systems KMnO_4/HCl in konz. H_2SO_4 läßt sich mit CCl_4 eine Verbindung extrahieren, deren Absorptionsspektrum eine grose Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Tetroxoverbindung KMnO_4 hat. Es gelingt, aus der Lösung von KMnO_4 in konz. H_2SO_4 in Gegenwart von HCl diese flüchtige Verbindung durch Abpumpen im Vakuum rein darzustellen.

Eine Analyse und der Vergleich der Spektren mit denen der isoelektronischen Verbindungen KCrO_3Cl und K_2CrO_4 zeigen, daß es sich bei diesem Stoff um das bisher unbekannte MnO_3Cl handelt. Ein Spektrum des MnO_3Cl -Dampfes wird angegeben, dessen Banden eine ausgeprägte Schwingungsstruktur besitzen.

Literaturverzeichnis

- (1) Houben-Weyl: "Methoden der org. Chemie" I,2, 879 (1959)
Prospekt der Fluka AG: Hauptkatalog 5 1961, 337
- (2) J.Timmermans: "Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds" (Amsterdam 1950), 353
- (3) B.Jezowska-Trzebiatowska: Bull. acad. polon. sci. Sér. sci. chim. et géogr. 7, 485 (1959)
- (4) D.Michel: Diplomarbeit Ffm. 1963
- (5) J.A.Ibers, N.Davidson: Am. Soc. 72, 4744 (1950)
- (6) D.W.Barnum: J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 224 (1961)
- (7) Cl.Furlani, A.Ciani: Ann. chim. (Roma) 48, 291 (1958)
- (8) Ephraim: "Inorganic Chemistry", Gurney and Jackson (London 1948), 486
- (9) D.J.Royer: J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 159 (1960)
- (10) H.C.Mishra, M.C.R.Symons: J. Chem. Soc. 1962, 4411
- (11) G.S.Fujioka, G.H.Cady: Am. Soc. 79, 2451 (1957)
- (12) R.H.Busey, Q.V.Larson: O R N L -Report 2584, 6 (1958)
- (13) G.L.Carlson: U.S. Atomic Energ. Comm. TID-12,120, 12 (1961)
- (14) G.E.Boyd: J. Chem. Education 36, 3 (1959)
- (15) H.C.Mishra, M.C.R.Symons: J. Chem. Soc. 1962, 4411
- (16) U.Kläning, M.C.R.Symons: J. Chem. Soc. 1961, 3204
- (17) G.Guyard: Bull. soc. chim. 1, 89 (1864)
- (18) H.F.Launer: Am. Soc. 54, 2597 (1932)
- (19) H.F.Launer, D.M.Yost: Am. Soc. 56, 2571 (1934)
- (20) A.W.Adamson: J. Phys. and Coll. Chem. 55, 293 (1951)
- (21) J.Malcolm, R.M.Noyes: Am. Soc. 74, 2769 (1952)
- (22) H.Bassett, J.Sanderson: J. Chem. Soc. 1936, 207
- (23) A.Engelbrecht, A.V.Grosse: Am. Soc. 76, 2042 (1954)
- (24) N.Bailey, A.Carrington, K.A.K.Lott, M.C.R.Symons: J. Chem. Soc. 1960, 291

- (25) J.W.Ladbury, C.F.Cullis: Chem. Review 1958, 403 ff
- (26) J.Boeseken: Rec. trav. chim. 41, 199 (1922)
- (27) M.C.R.Symons: J.Chem. Soc. 1953, 3956
- (28) E.Abel: Monatshefte 80, 455 (1949)
- (29) H.Taube: Am. Soc. 70, 1216 (1948)
- (30) F.C.Tompkins: Trans Faraday Soc. 39, 280 (1943)
- (31) H.Sanz-Garzía: Anales real. soc. espan. fis. y quim.
(Madrid) 49B, 565 (1953)
Chem. Abstr. 48, 6212b (1954)
- (32) A.Carrington, M.C.R.Symons: J. Chem. Soc. 1960, 891
- (33) M.Wolfsberg, L.Helmholz: J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)
- (34) C.J.Ballhausen, A.D.Liehr: J. Mol. Spectr. 2, 342 (1958)
4, 190 (1960)
- (35) A.Viste, H.B.Gray: J. Inorg. Chem. 3, 1113 (1964)
- (36) P.J.Durant, B.Durant: "Introduction to Advanced Inorg.
Chemistry" Longmans (1962), 1011
- (37) A.Chretien, G.Varga: Bull. soc. chim. (5) 3, 2385 (1936)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Paul Royen, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, danke ich herzlich für die mir in jeder Hinsicht zuteil gewordene verständnisvolle Förderung.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich außerdem Herrn Dr. Alfred Doiwa für zahlreiche wertvolle Hinweise und Anregungen sowie Herrn Dr. Karl Heinz Hansen für Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen Industrie e.V.) danke ich für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln bei der Durchführung der Arbeit.

Lebenslauf

Am 20. 4. 1934 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Georg Michel und seiner Ehefrau Katharina in Frankfurt/M. geboren

April 1940-42 Besuch der Gellertschule in Frankfurt/M.

1942 Übersiedlung nach Watenstedt-Salzgitter

1942- Ostern 1944 Besuch der Volksschule-Lebenstedt

1944- Herbst 1947 Besuch der "Oberschule für Jungen"-Wolfenbüttel

Herbst 1947 Rückkehr nach Frankfurt/M.; Einschulung in die Quarta der Freiherr v. Stein-Schule (Realgymnasium)

Ostern 1955 Ablegung der Reifeprüfung an dieser Anstalt; Beginn meiner Laborantenlehre im Analytischen Labor der Metallgesellschaft AG in Ffm. (diese Lehre wurde aus wirtschaftlichen Gründen vor das Studium geschoben)

Ostern 1958 Vorzeitige Lehrabschlußprüfung; bis zum 31. 10. dieses Jahres als Chemielaborant bei oben genannter Firma beschäftigt

1. 11. 1958 Beginn des Chemiestudiums an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Ffm.

13. 5. 1960 Diplomchemiker-Vorexamen an dieser Universität

Juli 1962 Mündliche Prüfung für das Diplomchemiker-Hauptexamen

25. 7. 1963 Abgabe der Diplomarbeit und damit Diplomchemiker der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt/M.

